



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b> <b>A01N 25/04, 25/10, C08G 83/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 00/53009</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 14 septembre 2000 (14.09.00)
<p><b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR00/00557</p> <p><b>(22) Date de dépôt international:</b> 7 mars 2000 (07.03.00)</p> <p><b>(30) Données relatives à la priorité:</b>          99/02975                      8 mars 1999 (08.03.99)                      FR</p> <p><b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> AVENTIS CROPSCIENCE S.A. [FR/FR]; 55, avenue René Cassin, F-69266 Lyon Cedex 09 (FR).</p> <p><b>(72) Inventeurs; et</b></p> <p><b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> CAMINADE, Anne-Marie [FR/FR]; 17, rue de l'Esterel, F-31400 Toulouse (FR). GAUFFRE-GUIARDEL, Fabienne [FR/FR]; Résidence Compostelle E11D, F-33600 Pessac (FR). MAJORAL, Jean-Pierre [FR/FR]; 11, allée Montcalm, F-31520 Ramonville Saint-Agne (FR). MARMILLON, Christelle [FR/FR]; L'Aiglon, 136, rue Buffon, F-34070 Montpellier (FR). RUMP, Elmar [DE/FR]; 70, avenue des Prés Célestin, F-01700 Miribel (FR). VORS, Jean-Pierre [FR/FR]; 9, chemin de Montpellas, F-69009 Lyon (FR). ZERROUK, Robert [FR/FR]; La Combe de Berg, F-43220 Dunières (FR).</p>		<p><b>(74) Mandataire:</b> BALMEFREZOL, Ludovic; Aventis CropScience S.A., Boîte Postale 9163, F-69263 Lyon Cedex 09 (FR).</p> <p><b>(81) Etats désignés:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CG, CF, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Publiée</b>  <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p><b>(54) Title:</b> PESTICIDE AND/OR PLANT GROWTH REGULATING COMPOSITIONS</p> <p><b>(54) Titre:</b> COMPOSITIONS PESTICIDES ET/OU REGULATRICES DE LA CROISSANCE DES PLANTES</p> <p><b>(57) Abstract</b></p> <p>The invention concerns pesticide and/or insecticide and/or plant growth regulating compositions comprising specific dendrimers, said compositions being, in particular, useable for agriculture and/or public health or domestic hygiene; the invention also concerns methods for treating and/or protecting crops and/or for public health and domestic hygiene using said compositions. The invention further concerns specific dendrimers.</p> <p><b>(57) Abrégé</b></p> <p>La présente invention concerne des compositions pesticides et/ou régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes comprenant des dendrimères particuliers, les dites composition étant, notamment, utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique; de même que des procédés de traitement et/ou de protection des cultures et/ou d'hygiène publique ou domestique mettant en oeuvre les dites compositions; ainsi que des procédés de préparation de telles compositions; ou encore des dendrimères particuliers.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	NL	Pays-Bas	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NO	Norvège	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NZ	Nouvelle Zélande	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	PL	Pologne	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	PT	Portugal	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	RO	Roumanie		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	RU	Fédération de Russie		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	SD	Soudan		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	SE	Suède		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SG	Singapour		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka				
DK	Danemark	LR	Libéria				
EE	Estonie						

## COMPOSITIONS PESTICIDES ET/OU REGULATRICES DE LA CROISSANCE DES PLANTES

5

DESCRIPTION

La présente invention concerne des compositions pesticides et/ou  
régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes comprenant  
des dendrimères particuliers, les dites compositions étant,  
notamment, utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de  
l'hygiène publique ou domestique ; de même que des procédés de  
traitement et/ou de protection des cultures et/ou d'hygiène publique  
ou domestique mettant en œuvre les dites compositions ; ainsi que des  
procédés de préparation de telles compositions ; ou encore des  
dendrimères particuliers.

On connaît de très nombreuses compositions pesticides et/ou  
régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes, notamment  
par les brevets ou demandes de brevet français ou européens EP-869  
712, FR-2 733 502, EP-854 676, EP-851 729, EP-823 212, etc.

Les documents, les brevets ou demandes de brevet françaises,  
européennes ou internationales XP-002123803, WO-88/01179, FR-2  
734 268, FR-2 761 601, EP-765 357, EP-736 059, EP-726 502  
décrivent des utilisations de dendrimères.

Un objet de la présente invention est de fournir des compositions  
comportant un dendrimère susceptible de former un gel associé à une  
matière active pesticide et/ou régulatrice de croissance des plantes  
et/ou des insectes et utilisables en agriculture et/ou en hygiène  
publique ou domestique, les dites compositions étant sous la forme  
d'un gel.

Un objet de la présente invention est de fournir des compositions  
à base de dendrimères susceptibles de former un gel et dont la  
structure présente deux types de volumes d'insertion, notamment de  
matière active.

Un objet de la présente invention est de fournir des compositions  
à base de dendrimères susceptibles de former un gel et dont la

structure comprend des cavités internes propres aux molécules de dendrimères elles-mêmes ainsi que des espaces propres à la structure du gel formé par les dits dendrimères.

5 Un objet de la présente invention est de fournir des compositions dont la matière active est pour partie localisée dans les cavités internes des dendrimères mis en œuvre et pour le reste dans la structure du gel que forment les dits dendrimères.

10 Un objet complémentaire de la présente invention est de fournir des compositions dont la moitié au moins de la matière active est localisée dans la structure du gel que forment les dendrimères mis en œuvre.

Un objet de la présente invention concerne des dendrimères à capacité renforcée, notamment des dendrimères susceptibles de former un gel.

15 Un autre objet de la présente invention est de fournir des compositions pulvérulentes à base d'un dendrimère susceptible de former un gel et associé à une ou plusieurs matières actives pesticides et/ou régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes.

20 Un objet de la présente invention est de fournir des compositions insecticides gélifiées à base d'un dendrimère susceptible de former un gel.

Un objet de la présente invention est de fournir des compositions fongicides gélifiées à base d'un dendrimère susceptible de former un gel.

25 Un objet de la présente invention est de fournir des compositions herbicides gélifiées à base d'un dendrimère susceptible de former un gel.

30 Un objet de la présente invention est de fournir des compositions gélifiées et régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes à base d'un dendrimère susceptible de former un gel.

Un objet supplémentaire de la présente invention est de fournir des procédés de protection et/ou de traitement des cultures qui mettent en œuvre les compositions selon l'invention.

35 Un autre objet de la présente invention est de fournir des compositions sous forme pulvérulente utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique, les dites compositions pulvérulentes pouvant être stockées pendant de longues

périodes et en l'absence de tout soin, le tout sans altération substantielle de leurs caractéristiques.

Un objet de la présente invention est également de fournir des procédés de protection et/ou de traitement utiles en hygiène publique ou domestique et mettant en œuvre les compositions de l'invention, notamment les compositions insecticides et/ou régulatrices de croissance des insectes et/ou animaux nuisibles.

Un objet complémentaire de la présente invention est de fournir des appâts insecticides et/ou nématocides et/ou acaricides et/ou rodenticides.

Les dits appâts insecticides et/ou nématocides et/ou acaricides et/ou rodenticides et se présentant sous la forme de compositions gélifiées sont également un objet de la présente invention.

Un objet supplémentaire de la présente invention est de fournir des compositions utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique et présentant une stabilité dans le temps améliorée, particulièrement lors de longues périodes d'entreposage et ainsi de permettre de garder toute son efficacité à la matière active mise en œuvre.

Un autre objet de la présente invention est de fournir des compositions dont la dangerosité de manipulation est très substantiellement réduite de part leur forme gélifiée.

Un objet de la présente invention concerne également des compositions sous forme gélifiée utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique et dont la matière active est libérée de manière progressive.

Un objet complémentaire de la présente invention concerne des compositions sous forme gélifiée utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique et dont la matière active est libérée de manière contrôlée.

Un autre objet de la présente invention est de fournir des compositions possédant, outre les avantages évoqués ci-dessus, une sécurité accrue pour les utilisateurs et/ou pour l'environnement, particulièrement des compositions selon l'invention mettant en œuvre une ou plusieurs matières actives toxiques.

Un autre objet de la présente invention est de fournir des procédés de préparation de compositions sous forme gélifiée

utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique.

Un autre objet de la présente invention est de fournir des dendrimères particuliers susceptibles de former un gel.

#### Compositions selon l'invention

Il a maintenant été trouvé que ces objectifs pouvaient être atteints en tout ou partie grâce aux compositions selon l'invention utilisables notamment dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique. Les dites compositions selon l'invention comprennent

- une matière active utilisable notamment dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique ;
- un dendrimère susceptible de former un gel ;
- un support liquide, minéral ou organique.

Pour le présent texte, on entend par matière active toute matière active utilisable en agriculture et/ou en hygiène publique ou domestique, notamment toute matière active pesticide et/ou toute matière active régulatrice de croissance des plantes et/ou des insectes ou animaux nuisibles.

L'invention porte également, et cela fera l'objet d'un développement ultérieur, sur des compositions selon l'invention qui comprennent des mélanges, des associations, des combinaisons ou toute autre forme de formulation de plusieurs des dites matières actives.

Un aspect essentiel de la présente invention réside dans la mise en œuvre de dendrimères particuliers.

Le terme dendrimère désigne des polymères dont la structure spatiale prend la forme d'une arborescence, d'où l'utilisation d'un préfixe emprunté à la langue grecque et dérivé du terme *dendro* signifiant arbre, pour désigner cette famille de macromolécules polymériques de structure arborescente.

Les dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention sont plus particulièrement des macromolécules dont la structure arborescente s'étend dans toutes les directions à partir d'une partie centrale.

Ainsi, les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention sont des macromolécules constituées d'une partie centrale, dite cœur du dendrimère, et à laquelle sont liées des séries de chaînes ramifiées, appelées dendrons.

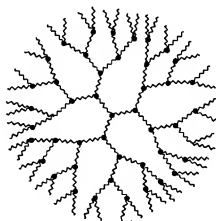
La figure (I) donne une représentation schématique de la structure arborescente du type de celle des dendrimères des compositions selon l'invention. La dite structure comprend

- un cœur, le plus souvent constitué d'un groupement chimique polyfonctionnel et capable d'être lié à une pluralité de chaînes ramifiées ou dendrons ;

- des branches, généralement composées de fragments organiques linéaires ou ramifiés, liées entre elles et au dit cœur, et organisées de manière arborescente ;

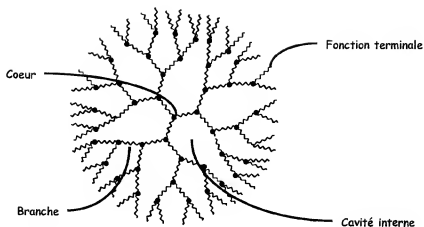
- des fonctions chimiques terminales, c'est-à-dire constituant l'extrémité périphérique des dites branches ;

- des cavités internes résultant, de façon inhérente, des ramifications des dites branches.



(I)

La représentation schématique de la figure (II) reprend la figure (I) complétée par une légende, permettant ainsi une illustration plus précise des éléments que peut comprendre la structure arborescente du type de celle des dendrimères de l'invention.



(II)

Le cœur organique est donc la partie centrale des dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention. Il est, en général, constitué d'un groupement chimique, le plus souvent organique, polyfonctionnel et susceptible d'être rattaché à de multiples chaînes ramifiées. Le cœur des dendrimères de la présente invention est également caractérisé par une valence multiple qui correspond au nombre de dendrons auxquels il est susceptible d'être rattaché. Des précisions concernant le cœur des dits dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention seront données dans le présent texte lors de la description détaillée des dits dendrimères.

Les dendrons des dits dendrimères sont des chaînes organiques ramifiées liées au cœur. Généralement, les dits dendrons sont des séries des dites chaînes ramifiées.

Les fonctions terminales des dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention sont des fonctions chimiques présentes aux extrémités des dendrons, parmi les très nombreuses fonctions chimiques qui peuvent constituer les dites fonctions terminales, on peut, par exemple, citer les fonctions ammonium, amidinium, pyridinium, guanidinium, carboxylate ou encore les acides carboxyliques. Les dites fonctions terminales confèrent habituellement aux dits dendrimères certaines de leurs caractéristiques, notamment la possibilité de très nombreuses réactions individuelles en périphérie.

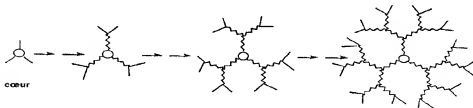


Les cavités internes des dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention résultent, de façon inhérente, de l'existence des ramifications des dits dendrimères. Les dites cavités internes permettent notamment l'inclusion de substances variées au sein de la structure arborescente des dits dendrimères. Toutefois, la taille et l'accessibilité de ces cavités internes limite l'inclusion des dites substances aux seules molécules dont la taille et les propriétés leurs sont compatibles.

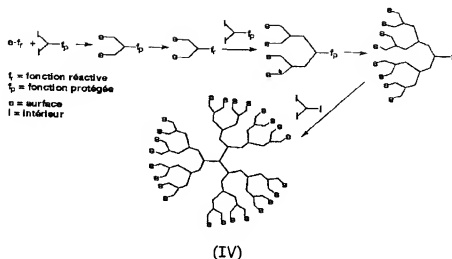
Pour la préparation des dendrimères utiles pour les compositions de la présente invention, on peut, principalement, citer deux types de méthodes de synthèse, les synthèses divergentes et les synthèses convergentes :

- dans les méthodes divergentes, la synthèse s'effectue du cœur vers la périphérie en greffant un nombre de plus en plus grand de petites molécules sur la surface du dendrimère possédant de multiples fonctions chimiques, une représentation d'une telle voie de synthèse est donnée par le schéma (III) ;

- dans les méthodes convergentes, la synthèse s'effectue de la périphérie vers le cœur en associant entre elles des molécules de plus en plus grosses et ayant en permanence une fonction chimique disponible au niveau du cœur, une représentation d'une telle voie de synthèse est donnée par le schéma (IV).



(III)



En outre, par ces modes de construction, l'ensemble des points de jonction des branches situés à une distance similaire du cœur des dendrimères employés pour les compositions selon l'invention peuvent être définis comme faisant partie d'une même génération, chaque génération peut alors définir pour les dits dendrimères des couches constituées par ces points de jonction.

D'autre part, ce mode de construction des dendrimères, par répétition d'étapes, est avantageux en ce qu'il peut permettre un contrôle précis, entre autres, de leur masse moléculaire, de leur taille, de leur forme ainsi que de leur capacité à réagir chimiquement.

On peut se reporter aux différents textes de l'ouvrage Les dendrimères de l'association ECRIN publié en juin 1998 par les éditions SACER, dans lesquels sont décrits des dendrimères.

Les compositions selon l'invention sont caractérisées en ce qu'elles comprennent une matière active telle que définie précédemment, un dendrimère susceptible de former un gel et un support liquide, minéral ou organique.

En outre et selon les besoins ou la nature de la maladie à traiter, des végétaux nuisibles, des insectes et/ou animaux nuisibles à combattre, détruire ou éradiquer, ou selon les degrés d'infestation de ces nuisibles, ou encore selon les conditions climatiques et/ou

édaphiques, les compositions selon l'invention peuvent contenir toutes autres substances habituelles pour la formulation de compositions utiles dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique.

5 Parmi ces composés, on peut citer, à titre d'exemple, les adjuvants, les agents anti-mottants, les colorants, les épaississants, les agents tensioactifs, les composés anti-mousse, les détergents tels les sels de métaux alcalino-terreux, les dispersants, les agents d'alcalinisation telles les bases, les agents d'adhésion, les émulsifiants, 10 les agents oxydants tels que les capteurs de radicaux libres ou que les destructeurs catalytiques d'hydroperoxydes, les agents anti-corrosion ou toute autre substance spécifique à un emploi particulier des compositions selon l'invention telles, par exemple, des substances attractives et/ou alimentaires pour la préparation d'appâts insecticides notamment.

15 Plus généralement, les compositions selon l'invention peuvent comprendre tous les additifs solides ou liquides correspondants aux techniques habituelles de la mise en formulation et acceptables pour des usages en agriculture et/ou en hygiène publique ou domestique par exemple.

20 Ces additifs peuvent être présents, dans les compositions selon l'invention, en des quantités comprises entre 0 et 50% en poids des dites compositions.

25 Également selon les besoins, la nature des maladies à traiter, des insectes et/ou animaux nuisibles et/ou des végétaux nuisibles, à combattre, détruire ou éradiquer, les degrés d'infestation de ces nuisibles, les conditions climatiques et/ou édaphiques, les compositions selon l'invention peuvent contenir une ou plusieurs matières actives associées de type fongicide et/ou insecticide et/ou acaricide et/ou 30 rodenticide et/ou nématocide et/ou répulsive d'insectes et/ou d'animaux nuisibles et/ou régulatrice de croissance des plantes et/ou des insectes et/ou une ou plusieurs matières actives herbicides.

35 D'une manière générale, les matières actives pesticides et/ou régulatrices de croissance pouvant entrer dans la formulation des compositions selon l'invention sont celles listées dans tout ouvrage phytosanitaire, par exemple L'Index Phytosanitaire (publié par la Direction technique de l'Association de Coordination Technique

Agricole ou A.C.T.A.) ou encore The Pesticide Manual (du British Crop Protection Council, édité par Clive Tomlin) ou bien encore The Electronic Pesticide Manual version 1.1 (du British Crop Protection Council, édité par Clive Tomlin).

5           Préférentiellement, et parmi les matières actives fongicides qui peuvent être employées seules ou en association avec d'autres matières actives, notamment pesticides, dans les compositions selon l'invention, on peut citer le 2-phenylphenol; le sulfate de 8-hydroxyquinoline; l'AC 382042; l'Ampelomyces quisqualis;  
10 l'Azaconazole; l'Azoxystrobin; le Bacillui subtilis; le Benalaxyl; le Benomyl; le Biphenyl; le Bitertanol; la Blastocidin-S; le bouillie bordelaise; le Borax; le Bromuconazole; le Bupirimate; le Calboxin; le polysulfure de calcium; le Captafol; le Captan; le Carbendazim; le Carpropamid (KTU 3616); le CGA 279202; le Chinomethionat; le  
15 Chlorothalonil; le Chlozolate; l'hydroxide de cuivre; le naphthenate de cuivre; l'oxychlorure de cuivre; le sulfate de cuivre; l'oxide cuivreux; le Cymoxanil; le Cyproconazole; le Cyprodinil; le Dazomet; le Debacarb; le Dichlofluand; le Dichlomezine; le Dichlorophen; le Diclocymet; le Dicloran; le Diethofencarb; le Difenconazole; le Difenzoquat; le Difenzoquat Metilsulfate; le Diflumetorim; le  
20 Dimethirimol; le Dimethomorph; le Diniconazole; le Diniconazole-M; le Dinobuton; le Dinocap; la diphénylamine; le Dithianon; le Dodemorph; le Dodemorph acetate; la Dodine; la Dodine base libre; l'Edifenphos; l'Epoxiconazole (BAS 480F); l'Ethasulfocarb;  
25 l'Ethirimol; l'Etridiazole; la Famoxadone; la Fenamidone; le Fenarimol; le Fenbuconazole; le Fenfin; le Fenfuram; le Fenhexamid; le Fenpiclonil; le Fenpropidin; le Fenpropimorph; le Fentin acetate; le Fentin hydroxide; le Ferbam; le Ferimzone; le Fluazinam; le Fludioxonil; le Fluoroimide; le Fluquinconazole; le Flusilazole; le  
30 Flusulfamide; le Flutolanil; le Flutriafol; le Folpet; le formaldéhyde; le Fosetyl; le Fosetyl-aluminium; le Fuberidazole; le Furalaxyl; le Fusarium oxysporum; le Gliocladium virens; la Guazatine; le Guazatine acetates; le GY-81; l'hexachlorobenzene; l'Hexaconazole; l'Hymexazol; l'ICIA0858; l'IKF-916; l'Imazalil; l'Imazalil sulfate;  
35 l'Imibenconazole; l'Iminoctadine; l'Iminoctadine triacetate; l'Iminoctadine tris[Albesilate]; l'Ipconazole; l'Iprobenfos; l'Iprodione; l'Iprovalicarb; le Kasugamycin; le Kasugamycin hydrochlorure hydrate; le Kresoxim-methyl; le Mancopper; le

Mancozeb; le Maneb; le Mepanipyrim; le Mepronil; le chlorure mercurique; l'oxide mercurique; le chlorure mercureux; le Metalaxyl; le Metalaxyl-M; le Metam; le Metam-sodium; le Metconazole; le Methasulfocarb; l'isothiocyanate de methyle; le Metiram; le Metominostrobin (SSF-126); le MON65500; le Myclotbutanil; le Nabam; l'acide naphthenique; le Natamycin; le bis(dimethyldithiocarbamate) de nickel; le Nitrothal-isopropyl; le Nuarimol; l'Octhilinone; l'Ofurace; l'acide oléique (les acides gras); l'Oxadixyl; l'Oxine-copper; l'Oxycarboxin; le Penconazole; le Pencycuron; le Pentachlorophenol; le laurate de pentachlorophenyle; le Perfurazoate; l'acetate de phenylmercure; le Phlebiopsis gigantea; le Phthalide; le Piperalin; la polyoxine B; les polyoxines; le Polyoxorim; l'hydroxyquinoline sulfate de potassium; le Probenazole; le Prochloraz; la Procymidone; le Propamocarb; le Propamocarb Hydrochloride; le Propiconazole; le Propineb; le Pyrazophos; le Pyributicarb; le Pyrifenox; le Pyrimethanil; le Pyroquilon; le Quinoxifen; le Quintozene; le RH-7281; la sec-butylamine; le 2-phenylphenoxide de sodium; le pentachlorophenoxide de sodium; le Spiroxamine (KWG 4168); le Streptomyces griseoviridis; le soufre; les huiles de goudron; le Tebuconazole; le Tecnazene; le Tetraconazole; le Thiabendazole; le Thifluzamide; le Thiophanate-methyl; le Thiram; le Tolclofos-methyl; le Tolyfluanid; le Triadimefon; le Triadimenol; le Triazoxide; le Trichoderma harzianum; le Tricyclazole; le Tridemorph; le Triflumizole; la Triforine; le Triticonazole; la Validamycin; le Vinclozolin; le naphthenate de zinc; le Zineb; le Ziram; les composés de nom chimique (E,E)-2-(2-(1-(1-(2-pyridyl)propyloxyimino)-1-cyclopropylméthoxyéthyl)-phényl)-3-éthoxy-propénoate de méthyle et le 3-(3,5-dichlorophenyl) 4-chloro pyrazole.

Parmi les matières actives insecticides, acaricides, nématocides qui peuvent être employées seules ou en association avec d'autres matières actives, notamment pesticides, dans les compositions selon l'invention, on peut citer l'Abamectin; l'Acephate; l'Acetamidrid; l'acide oléique; l'Acrinathrin; l'Aldicarb; l'Alanycarb; l'Allethrin [(1R)-isomères]; l' $\alpha$ -Cypermethrin; l'Amitraz; l'Avermectin B1 et ses dérivés, l'Azadirachtin; l'Azamethiphos; l'Azinphos-ethyl; l'Azinphos-methyl; le Bacillus thurigiensi; le Bendiocarb; le Benfuracarb; le Bensultap; la  $\beta$ -cyfluthrin; la  $\beta$ -cypermethrin; le Bifenazate; la

Bifenthrin; la Bioallethrin; la Bioallethrin (isomère S-cyclopentényl);  
la Bioresmethrin; le Borax; le Buprofezin; le Butocarboxim; le  
Butoxycarboxim; le butoxyde de piperonyle; le Cadusafos; le  
Carbaryl; le Carbofuran; le Carbosulfan; le Cartap; le Cartap  
5 hydrochloride; le Chlordane; le Chlorethoxyfos; le Chlorfenapyr; le  
Chlorfenvinphos; le Chlorfluazuron; le Chlormephos; la Chloropicrin;  
le Chlorpyrifos; le Chlorpyrifos-méthyl; le chlorure mercureux; le  
Coumaphos; la Cryolite; la Cryomazine; le Cyanophos; le cyanure de  
calcium; le cyanure de sodium; la Cycloprothrin; la Cyfluthrin; la  
10 Cyhalothrin; la Cypermethrin; la Cyphenothrin [(1R)-trans-isomers];  
le Dazomet; le DDT; la Deltamethrin; le Demeton-S-méthyl; le  
Diafenthuiuron; le Diazinon; le dibromure d'éthylène; le dichlorure  
d'éthylène; le Dichlorvos; le Dicofol; le Dicrotophos; le  
Diflubenzuron; le Dimethoate; le Diméthylvinphos; le Diofenolan; le  
15 Disulfoton; le DNOC; le DPX-JW062 et DP; l'Empenthrin [(EZ)-(1R)-  
isomères]; l'Endosulfan; l'ENT 8184; l'EPN; l'Esfenvalerate;  
l'Ethiofencarb; l'Ethion; l'Ethiprole de nom chimique 5-amino-3-cyano-  
1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhyl-phényl)-4-éthylsulfinyldipyrzole;  
l'Ethoprophos; l'Etofenprox; l'Etoxazole; l'Etrimfos; le Famphur; le  
20 Fenamiphos; le Fenitrothion; le Fenobucarb; le Fenoxycarb; la  
Fenpropathrin; le Fenthion; le Fenvalerate; le Fipronil et les  
composés de la famille des arylpyrazoles; le Flucycloxuron; le  
Flucythrinate; le Flufenoxuron; le Flufenprox; la Flumethrin; le  
Fluofenprox; le fluorure de sodium; le fluorure de sulfuryle; le  
25 Fonofos; le Formetanate; le Formetanate hydrochloride; le  
Formothion; le Furathiocarb; le Gamma-HCH; le GY-81; le  
Halofenozide; le Heptachlor; le Heptenophos; le Hexaflumuron; le  
hexafluorosilicate de sodium; les huiles de goudron; les huiles de  
pétrole; le Hydramethylnon; le cyanure d'hydrogène; l'Hydroprene;  
30 l'Imidacloprid; l'Imiprothrin; l'Indoxacarb; l'Isazofos; l'Isafenphos;  
l'Isoprocarb; l'Isothiocyanal de méthyle; l'Isoxathion; la lambda-  
Cyhalothrin; le laurate de pentachlorophényle; le Lufenuron; le  
Malathion; le MB-599; le Mecarbam; le Methacrifos; le  
Methamidophos; le Methidathion; le Methiocarb; le Methomyl; le  
35 Methoprene; le Methoxychlor; le Metolcarb; le Mevinphos; la  
Milbemectin et ses dérivés; le Monocrotophos; le Naled; la nicotine;  
le Nitenpyram; la Nithiazine; le Novaluron; l'Omethoate; l'Oxamyl;  
l'Oxydemeton-méthyl; le Paecilomyces fumosoroseus; le Parathion; le

Parathion-methyl ; le pentachlorophénol ; le pentachlorophénoxyde de sodium ; la Permethrin ; la Phenothrin [(1R)-trans-isomer] ; le Phenthoate ; le Phorate ; le Phosalone ; le Phosmet ; le Phosphamidon ; la phosphine ; le phosphure d'aluminium ; le phosphure de magnésium ;  
 5 le phosphure de zinc ; le Phoxim ; le Pirimicarb ; le Pirimiphos-ethyl ; le Pirimiphos-methyl ; le polysulfure de calcium ; la Prallethrin ; le Profenofos ; le Propaphos ; le Propetamphos ; le Propoxur ; le Prothidfos ; le Pyraclofos ; les pyrethrines (chrysanthemates, pyrethrates, pyrethrum) ; la Pyretrozone ; le Pyridaben ; le  
 10 Pyridaphenthion ; le Pyrimidifen ; le Pyriproxyfen ; le Quinalphos ; le Resmethrin ; le RH-2485 ; la Rotenone ; le RU 15525 ; le Silafluofen ; le Sulcofuron-sodium ; le Sulfotep ; le sulfuramide ; le Sulprofos ; le Ta-fluvalinate ; le Tebufenozide ; le Tebupirimfos ; le Teflubenzuron ; la Tefluthrin ; le Temephos ; le Terbufos ; le Tetrachlorvinphos ; la  
 15 Tetramethrin ; la Tetramethrin [(1R)-isomères] ; la  $\theta$ -cypermethrin ; le Thiametoxam ; le Thiocyclam ; le Thiocyclam hydrogen oxalate ; le Thiodicarb ; le Thiofanox ; le Thiometon ; la Tralomethrin ; la Transfluthrin ; le Triazamate ; le Triazophos ; le Trichlorfon ; le Triflumuron ; le Trimethacarb ; le Vamidothion ; le XDE-105 ; le XMC ;  
 20 le Xylcarb ; la Zeta-cypermethrin ; le ZXI 8901 ; le composé dont le nom chimique est le 3-acetyl-5-amino-1-[2,6-dichloro-4-(trifluorométhyl)phényl]-4-méthylsulfinyl pyrazole.

Parmi les matières actives herbicides qui peuvent être employées seules ou en association avec d'autres matières actives, notamment  
 25 pesticides, dans les compositions selon l'invention, on peut citer le 2,3,6-TBA ; le 2,4-D ; le 2,4-D-2-ethylhexyl ; le 2,4-DB ; le 2,4-DB-butyl ; le 2,4-DB-Diméthylammonium ; le 2,4-DB-Isocetyl ; le 2,4-DB-Potassium ; le 2,4-DB-sodium ; le 2,4-D-Butotyl (2,4-D-Butotyl (2,4-D Butoxyethyl Ester)) ; le 2,4-D-butyl ; le 2,4-D-Diméthylammonium ; le  
 30 2,4-D-diolamine ; le 2,4-D-isocetyl ; le 2,4-D-isopropyl ; le 2,4-D-sodium ; le 2,4-D-trolamine ; l'Acetochlor ; l'Acifluorfen ; l'Acifluorfen-sodium ; l'Acionifen ; l'Acrolein ; l'AKH-7088 ; l'Alachlor ; l'Alloxydim ; l'Alloxydim-sodium ; l'Ametryn ; l'Amidosulfuron ; l'Amitrole ; le sulfamate d'ammonium ; l'Anilofos ;  
 35 l'Asulam ; l'Asulam-sodium ; l'Atrazine ; l'Azafenidin ; l'Azimsulfuron ; le Benazolin ; le Benazolin-ethyl ; le Benfluralin ; le Benfuresate ; le Benoxacor ; le Bensulfuron ; le Bensulfuron-methyl ; le Bensulide ; le Bentazone ; le Bentazone-sodium ; le Benzofenap ; le Bifenox ; le

5 Bilanafos; le Bilanafos-sodium; le Bispyribac-sodium; le Borax; le Bromacil; le Bromobutide; le Bromofenoxim; le Bromoxynil; le Bromoxynil-heptanoate; le Bromoxynil-octanoate; le Bromoxynil-potassium; le Butachlor; le Butamifos; le Butralin; le Butroxydim; le butylate; le Cafenstrole; le Carbetamide; le Carfentrazone-ethyl; le Chlormethoxyfen; le Chloramben; le Chlorbromuron; le Chloridazon; le Chlorimuron; le Chlorimuron-ethyl; le Chloroacetic Acid; le Chlorotoluron; le Chlorpropham; le Chlorsulfuron; le Chlorthal; le Chlorthal-dimethyl; le Chlorthiamid; le Cinmethylin; le Cinosulfuron; le Clethodim; le Clodinafop; le Clodinafop-Propargyl; le Clomazone; le Clomeprop; le Clopyralid; le Clopyralid-Olamine; le Cloquintocet; le Cloquintocet-Mexyl; le Cloransulam-methyl; le CPA; le CPA-dimethylammonium; le CPA-isooctyl; le CPA-thioethyl; le Cyanamide; le Cyanazine; le Cycloate; le Cyclosulfamuron; le Cycloxydim; le Cyhalofop-butyl; le Daimuron; le Dalapon; le Dalapon-sodium; le Dazomet; le Desmedipham; le Desmetryn; le Dicamba; le Dicamba-dimethylammonium; le Dicamba-potassium; le Dicamba-sodium; le Dicamba-trolamine; le Dichlobenil; le Dichlormid; le Dichlorprop; le Dichlorprop-butotyl (Dichlorprop-butotyl (Dichlorprop butoxyethyl ester)); le Dichlorprop-dimethylammonium; le Dichlorprop-isooctyl; le Dichlorprop-P; le Dichlorprop-potassium; le Diclofop; le Diclofop-methyl; le Difenzoquat; le Difenzoquat metilsulfate; le Diflufenican; le Diflufenzopyr (BAS 654 OO H); le Dimefuron; le Dimepiperate; le Dimethachlor; le Dimethametryn; le Dimethenamid; le Dimethipin; le 25 l'acide dimethylarsinique; le Dinitramine; le Dinoterb; le Dinoterb acetate; le Dinoterb-ammonium; le Dinoterb-diolamine; le Diphenamid; le Diquat; le Diquat dibromide; le Dithiopyr; le Diuron; le DNOC; le DSMA; l'Endothal; l'EPTC; l'Esprocarb; l'Ethalfuralin; l'Ethametsulfuron-methyl; l'Ethofumesate; l'Ethoxysulfuron; l'Étobenzanid; le Fenchlorazole-ethyl; le Fenclorim; le Fenoxaprop-P; le Fenoxaprop-P-ethyl; le Fenuron; le Fenuron-TCA; le Ferrous Sulfate; le Flamprop-M; le Flamprop-M-Isopropyl; le Flamprop-M-methyl; le Flazasulfuron; le Fluazifop; le Fluazifop-butyl; le Fluazifop-P; le Fluazifop-P-butyl; le Fluazolate; le Fluchloralin; le 30 Flufenacet (BAS FOE 5043); le Flumetsulam; le Flumiclorac; le Flumiclorac-Pentyl; le Flumioxazin; le Fluometuron; le Fluoroglycofen; le Fluoroglycofen-ethyl; le Flupaxam; le Flupoxam; le Flupropanate; le Flupropanate-sodium; le Flupyrsulfuron-methyl-



sodium; le Flurazole; le Flurenol; le Flurenol-butyl; le Fluridone; le  
Flurochloridone; le Fluroxyppyr; le Fluroxyppyr-2-Butoxy-1-  
methylethyl; le Fluroxyppyr-methyl; la Flurtamone; le Fluthiacet-  
methyl; le Fluxofenim; le Fomesafen; le Fomesafen-sodium; le  
5 Fosamine; le Fosamine-ammonium; le Furilazole; le Glyphosate; le  
Glufosinate; le Glufosinate-ammonium; le Glyphosate-ammonium; le  
Glyphosate-isopropylammonium; le Glyphosate-sodium; le Glyphosate-  
trimesium; le Halosulfuron; le Halosulfuron-methyl; le Haloxypof; le  
Haloxypof-P-methyl; le Haloxypof-etotyl; le Haloxypof-methyl; le  
10 Hexazinone; le Hilanafos; l'Imazacluin; l'Imazamethabenz;  
l'Imazamox; l'Imazapyr; l'Imazapyr-isopropylammonium;  
l'Imazaquin; l'Imazaquin-ammonium; l'Imazemethabenz-methyl;  
l'Imazethapyr; l'Imazethapyr-ammonium; l'Imazosulfuron;  
l'Imizapic (AC 263,222); l'Indanofan; l'Ioxynil; l'Ioxynil octanoate;  
15 l'Ioxynil-sodium; l'Isoproturon; l'Isouron; l'Isoxaben;  
l'Isoxaflutole; le Lactofen; le Laxynel octanoate; le Laxynil-sodium;  
le Lenacil; le Linuron; le MCPA; le MCPA-butotyl; le MCPA-  
dimethylammonium; le MCPA-isotyl; le MCPA-potassium; le MCPA-  
sodium; le MCPA-thioethyl; le MCPB; le MCPB-ethyl; le MCPB-  
20 sodium; le Mecoprop; le Mecoprop-P; le Mefenacet; le Mefenpyr-  
diethyl; le Mefluidide; le Mesulfuron-methyl; le Metam; le  
Metamitron; le Metam-sodium; le Metezachlor; le  
Methabenzthiazuron; l'isothiocyanate de methyle; l'acide  
methylarsonic; le Methyldymron; le Metobenzuron; le  
25 Metobromuron; le Metolachlor; le Metosulam; le Metoxuron; le  
Metribuzin; le Metsulfuron; le Molinate; le Monolinuron; le MPB-  
sodium; le MSMA; le Napropamide; le Naptalam; le Naptalam-  
sodium; le Neburon; le Nicosulfuron; l'acid nonanoique; le  
Norflurazon; l'acide oleique (acides gras); l'Orbencarb; l'Oryzalin;  
30 l'Oxabetrinil; l'Oxadiargyl; l'Oxasulfuron; l'Oxodiazon;  
l'Oxyfluorfen; le Paraquat; le Paraquat Dichloride; le Pebulate; le  
Pendimethalin; le Pentachlorophenol; le Pentachlorophenyl Laurate; le  
Pentanochlor; le Pentoxazone; les huiles de pétrole; le  
Phenmedipham; le Picloram; le Picloram-potassium; le Piperophos; le  
35 Pretilachlor; le Primisulfuron; le Primisulfuron-methyl; le  
Prodiamine; le Prometon; le Prometryn; le Propachlor; le Propanil; le  
Propaquizafop; le Propazine; le Propham; le Propisochlor; le  
Propyzamide; le Prosulfocarb; le Prosulfuron; le Pyraflufen-ethyl; le

Pyrazasulfuron; le Pyrazolynate; le Pyrazosulfuron-ethyl; le  
Pyrazoxyfen; le Pyribenzoxim; le Pyributicarb; le Pyridate; le  
Pyrinobac-methyl; le Pyriothiac-sodium; le Quinclorac; le  
Quinmerac; le Quinofolamine; le Quizalofop; le Quizalofop-ethyl;  
5 Quizalofop-P; le Quizalofop-P-ethyl; le Quizalofop-P-Tefuryl; le  
Rimsulfuron; le Sethoxydim; le Siduron; le Simazine; le Simetryn; le  
chlorate de sodium; le chloroacetate de sodium; le  
pentachlorophenoxide de sodium; le sodium-Dimethylarsinate; le  
10 Sulcotrione; le Sulfentrazone; le Sulfometuron; le Sulfometuron-  
methyl; le Sulfosulfuron; l'acide Sulfurique; les goudrons; le TCA-  
sodium; le Tebutam; le Tebuthiuron; le Tepraluxydim (BAS 620H);  
le Terbacil; le Terbumeton; le Terbutylazine; le Terbutryn; le  
Thenylchlor; le Thiazopyr; le Thifensulfuron; le Thifensulfuron-  
methyl; le Thiobencarb; le Tiocarbamil; le Tralkoxydim; le tri-  
15 Allate; le Triasulfuron; le Triaziflam; le Tribenuron; le Tribenuron-  
methyl; le Tribenuron-methyl; l'acide trichloroacetique; le  
Triclopyr; le Triclopyr-butotyl; le Triclopyr-triethylammonium; le  
Trietazine; le Trifluralin; le Triflusaluron; le Triflusaluron-  
methyl; le Vernolate; l'YRC 2388.

20 Dans les compositions selon l'invention, la ou les matières actives  
peuvent se présenter sous différentes formes physiques, notamment  
sous forme solide, ainsi que sous forme liquide ou semi-liquide.

La ou les matières actives des compositions selon l'invention sont  
25 présentes en des quantités comprises entre 0,5 et 99,99%, de  
préférence entre 5 et 70% en poids des dites compositions.

Les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon  
l'invention, également appelés dendrimères selon l'invention, sont les  
dendrimères susceptibles de former un gel.

30 Une méthode avantageuse pour connaître si un dendrimère  
particulier est susceptible de former un gel consiste à mélanger, à une  
température d'environ 65°C, du dit dendrimère avec de l'eau en  
proportions pondérales respectives 1,5/98,5; le mélange forme un gel  
au sens de la présente invention si, après 48 heures, le produit obtenu  
25 ne coule pas lorsqu'il est posé, à l'état de masse cubique, sur une  
surface plane.

Selon une autre méthode permettant de connaître si un  
dendrimère particulier est susceptible de former un gel de qualité

particulièrement avantageuse pour l'invention, on mélange, à température ambiante, du dit dendrimère avec de l'eau en proportions pondérales respectives 1/1 ; le mélange forme un gel au sens de la présente invention si, après deux semaines, le produit obtenu ne coule pas lorsqu'il est posé, à l'état de masse cubique, sur une surface plane.

Une autre méthode particulièrement avantageuse pour déterminer si un dendrimère particulier est susceptible de former un gel, peut consister à procéder comme suit : le dendrimère particulier est mélangé à de l'eau, préférentiellement solubilisé dans de l'eau, en proportions pondérales respectives 1,8/98,2, à une température qui peut être comprise entre 40 et 65°C, puis ce mélange est chauffé pendant 4 semaines à une température d'environ 60-65°C, pour obtenir un produit gélifié qui ne coule pas lorsqu'il est posé, à l'état de masse cubique, sur une surface plane.

Selon un autre aspect de l'invention, les gels qui sont susceptibles d'être formés par les dendrimères particuliers utiles pour les compositions selon l'invention, sont des colloïdes de phase substantiellement continue et qui donnent un produit visqueux de type gelée ; il peut également s'agir d'un système dispersé consistant par exemple en un composé de poids moléculaire élevé ou en un agrégat de molécules de dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention, en association intime avec un support liquide, minéral ou organique.

Selon une variante préférée de l'invention, les gels que sont susceptibles de former les dendrimères pour l'invention ont une viscosité de type *Brookfield* comprise entre 400 et 10 000 centipoises, plus préférentiellement comprise entre 800 et 5 000 centipoises.

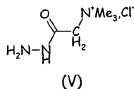
Les dendrimères selon l'invention et qui sont donc les dendrimères susceptibles de former un gel, peuvent notamment être des dendrimères neutres ou des dendrimères de type ionique, indifféremment de type anionique ou cationique.

Comme dendrimères utiles selon l'invention qui sont neutres, on peut citer ceux dont les fonctions terminales sont principalement constituées de groupements de type acide carboxylique et/ou de type phosphonique et/ou de type sulfonique, sulfonate ou sulfate et/ou de type amine.

Comme dendrimères utiles selon l'invention et qui sont de type ionique, on peut avantageusement mentionner les dendrimères dont les fonctions terminales comprennent essentiellement des groupements choisis parmi les groupements carboxylate et/ou sulfonium et/ou phosphonium et/ou amidinium et/ou guanidinium et/ou ammonium, par exemple les groupements de type ammonium secondaire, tertiaire ou quaternaire, tout particulièrement les groupements de type pyridinium.

Comme dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention et qui sont tout particulièrement avantageux, on peut mentionner des dendrimères particuliers dont les fonctions terminales comprennent essentiellement des radicaux issus de groupements de type halogénure de

N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-trialkylammonium, groupements parmi lesquels on peut, à titre d'exemple, citer le chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-tri-(n-propyl)ammonium appelé réactif de Girard PR ou le chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-triméthylammonium représenté par la figure (V) ci-dessous et qui sera appelé réactif de Girard T pour la suite du présent texte, de même que l'on peut mentionner le chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-pyridinium appelé réactif de Girard P pour la suite du présent texte.



Les dites fonctions terminales des dendrimères selon l'invention sont généralement rattachées aux extrémités des chaînes ramifiées que constituent les branches des dits dendrimères, soit directement, soit par le moyen d'un résidu chimique organique appelé maillon de connexion pour le présent exposé.

Le dit maillon de connexion des dendrimères de l'invention se compose le plus souvent d'un radical hydrocarboné contenant de 2 à 50 atomes de carbone, de préférence de 4 à 20 atomes de carbone, le dit radical pouvant être saturé ou insaturé et/ou linéaire ou ramifié et/ou substitué ou non.

Le dit maillon de connexion peut également se composer d'un radical hydrocarboné tel que défini précédemment et contenant, outre

des atomes de carbone, un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore, des halogènes ou tout autre élément utile pour conférer aux dendrimères selon l'invention les propriétés les caractérisant, notamment leur réactivité chimique et/ou leur capacité à pouvoir former un gel au sens de la présente invention.

Comme maillons de connexion utiles pour les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention on peut citer les groupements de type alkyle, aryle, alkoxyalkyle, alkoxyaryle, alkylhydrazinoyle, arylhydrazinoyle, carboxyalkyl-hydrazido et notamment carboxyméthyl-hydrazido, cyanoalkyle, allyle, propargyle, halocycloalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, arylalkyle, phényle iminoalkyle, iminoaryle, imidoalkyle, amidoaryle, phosphoalkyle, phosphoryle, thiophosphoryle, phosphoraminoalkyle, phosphoraminoaryle, phosphoriminoalkyle, phosphoriminoaryle, phosphorimidoalkyle, phosphorimidoaryle, hydrazinoalkyle, hydrazinoaryle, allylidenealkylhydrazinoyle, allylidenearylhydrazinoyle, époxybenzylidene, dialkylphosphorimidoyle, diarylphosphorimidoyle, thioimidophosphoryle, thio-N-alkylazophosphoryle, thio-N-arylazophosphoryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupements du type hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano, pentafluorosulfonyle, alkyle, aryle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle et alkoxyulfonyle, cycloalkyle, alcényle, alcynyle, alcényloxy, alcynyloxy, alcénylthio, alcynylthio, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, hydroxy, alkoxy, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxy-carbonyle, acyle.

De manière préférée, les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention sont porteurs de liaisons entre atomes de la quinzième colonne de la classification périodique des éléments chimiques, la dite quinzième colonne ayant l'azote comme premier élément et le bismuth comme dernier élément. Plus préférentiellement, les dits dendrimères sont porteurs de liaisons entre atomes de phosphore et atomes d'azote.

Ces liaisons entre atomes de la quinzième colonne de la classification périodique des éléments chimiques peuvent être présentes dans les dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention en des quantités allant de quelques unités à plusieurs milliers, voire plusieurs dizaines de milliers du fait de la taille importante que peuvent avoir les dits dendrimères, par exemple le nombre des dites liaisons peut être compris entre 2 et 80 000, de préférence compris entre 20 et 20 000.

Comme défini précédemment, le cœur organique des dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention est, le plus souvent constitué d'un groupement chimique organique polyfonctionnel et susceptible d'être rattaché à de multiples chaînes ramifiées.

Le dit cœur peut également être caractérisé par une valence multiple qui correspond au nombre de dendrons auxquels il est susceptible d'être directement rattaché pour former un dendrimère dit de première génération.

De manière préférée, le cœur des dendrimères selon l'invention possède une valence comprise entre 2 et 20, de préférence entre 3 et 10. Ainsi, les dendrimères selon l'invention dits de première génération peuvent être rattachés à un nombre de dendrons pouvant aller jusqu'à 20, de préférence jusqu'à 10.

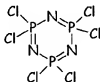
Le plus souvent, le cœur des dendrimères selon l'invention se compose d'un radical ou d'un groupe chimique plus ou moins complexe, il peut s'agir d'un radical hydrocarboné contenant généralement de 1 à 30 atomes et, le dit radical hydrocarboné peut être linéaire, ramifié ou cyclique voire polycyclique et/ou saturé ou insaturé et/ou substitué ou non.

Le cœur des dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention se compose habituellement d'un radical hydrocarboné contenant un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore ou encore des halogènes notamment du chlore. Le cas échéant et de manière préférée, le cœur des dendrimères selon l'invention contient jusqu'à 100%, en nombre d'atomes, des dits hétéroatomes.

A titre d'exemples de composés précurseurs de radicaux hétéroatomiques utiles comme cœur des dendrimères selon l'invention, on peut mentionner l'hexachloro-cyclotriphosphazène ou encore le

trichlorothiophosphane ; une représentation de la structure chimique de ces deux composés est donnée ci-dessous par les figures (VI) et (VII).

Par composés précurseurs, on entend des composés pouvant précéder la formation ou la préparation des radicaux utiles comme cœur des dendrimères selon l'invention.



(VI)



(VII)

Comme définies plus haut, les branches ou dendrons des dendrimères selon l'invention sont, le plus souvent, constitués de chaînes organiques ramifiées liées au cœur des dits dendrimères.

Les dites chaînes organiques ramifiées sont habituellement composées de radicaux hydrocarbonés plus ou moins complexes, les dits radicaux hydrocarbonés peuvent également comprendre nombre d'hétéroatomes tels l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore ou encore les halogènes notamment le chlore.

Généralement, les dits dendrons sont des séries des dites chaînes ramifiées, autrement dit, les dendrimères selon l'invention possèdent, le plus souvent, des dendrons qui sont composés de chaînes ramifiées contenant des motifs chimiques pour partie identiques ou similaires les uns aux autres.

Les dendrimères selon l'invention pouvant posséder un grand nombre de dendrons, le nombre des dits motifs chimiques identiques ou similaires est très variable. De manière habituelle, les dendrimères selon l'invention possèdent des dendrons qui sont composés de séries de chaînes ramifiées contenant des motifs chimiques parmi lesquels 10%, de préférence 20%, du nombre total de motifs chimiques sont identiques ou similaires les uns aux autres. En d'autres termes, les dendrons des dendrimères selon l'invention peuvent se composer de motifs chimiques dont les 9/10, de préférence les 4/5, sont différents les uns des autres.

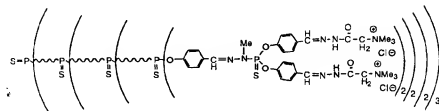
Les dits motifs chimiques qui composent les dendrons des dendrimères utilisés pour les compositions selon l'invention peuvent par exemple être choisis parmi les groupements de type alkyle, aryle, alkoxyalkyle, alkoxyaryle, alkylhydrazinoyle, arylhydrazinoyle, carboxyalkyl-hydrazido et notamment carboxyméthyl-hydrazido, cyanoalkyle, allyle, propargyle, halocycloalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, arylalkyle, phényle iminoalkyle, iminoaryle, imidoalkyle, amidoaryle, phosphoralkyle, phosphoryle, thiophosphoryle, phosphoraminoalkyle, phosphoraminoaryle, phosphoriminoalkyle, phosphoriminoaryle, phosphorimidoalkyle, phosphorimidoaryle, hydrazinoalkyle, hydrazinoaryle, allylidenealkylhydrazinoyle, allylidenearylhydrazinoyle, époxybenzylidene, dialkylphosphorimidoyle, diarylphosphorimidoyle, thioimidophosphoryle, thio-N-alkylazophosphoryle, thio-N-arylazophosphoryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupements du type hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano, pentafluorosulfonyle, alkyle, aryle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinylo, haloalkylsulfinylo, alkylsulfonylo, haloalkylsulfonylo et alkoxy-sulfonylo, cycloalkyle, alcénylo, alcényloxy, alcényloxy, alcénylthio, alcénylthio, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, hydroxy, alkoxy, carboxy, carbamoylo, N-alkylcarbamoylo, N,N-dialkylcarbamoylo, alkoxy-carbonylo, acyle.

Outre le cœur, les dendrons et les fonctions terminales, les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention comprennent des cavités internes résultant, de façon inhérente, de l'existence des ramifications propres à la structure spatiale des dits dendrimères.

Les dites cavités internes peuvent notamment permettre l'inclusion de substances variées au sein de la structure arborescente des dits dendrimères. Toutefois, la taille et l'accessibilité de ces cavités internes limite l'inclusion des dites substances aux seules molécules dont la taille et les propriétés leurs sont compatibles.



A titre d'exemple purement illustratif, la figure (VIII) ci-dessous donne une représentation d'un tel dendrimère.

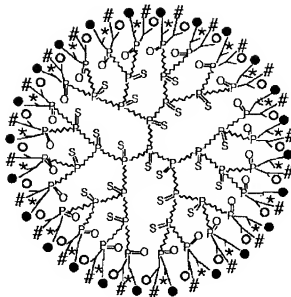


(VIII)

D'autre part et de part la variété et le nombre de fonctions terminales que peuvent comporter les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention, les dits dendrimères peuvent être qualifiés de multiplurifonctionnalisés.

Ainsi, on qualifie de multiplurifonctionnalisé, un dendrimère mis en œuvre dans les compositions selon l'invention qui porte à sa périphérie plusieurs fonctions terminales de natures chimiques différentes, d'où le préfixe pluri, et dont la pluralité des dites fonctions chimiques est répétée du fait des multiples fonctions terminales du dit dendrimère, d'où le préfixe multi.

Une représentation symbolique d'un tel dendrimère multiplurifonctionnalisé, plus précisément multitetrafonctionnalisé, pouvant être employé dans les compositions selon l'invention est donnée ci-dessous par la figure (IX) dans laquelle les symboles O, ●, ★ et # représentent des fonctions terminales de quatre natures chimiques différentes et les lignes brisées les dendrons du dendrimère représenté.



(IX)

Les gels formés par les dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention ont la particularité de pouvoir comprendre, au sein de leur structure, des volumes d'insertion, par exemple de matière active, de deux natures :

- les cavités internes propres à la structure ramifiée des dendrimères eux-mêmes ;
- les espaces, dits interstitiels, issus de la structure tridimensionnelle des dits gels que peuvent former les dits dendrimères.

En d'autres termes, les cavités internes sont dans les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention tandis que les espaces interstitiels sont hors de la structure arborescente des dits dendrimères.

Les dites cavités internes des dendrimères selon l'invention ont des dimensions, généralement, comprises entre 0,001 et 30nm<sup>3</sup>, de préférence entre 0,01 et 10nm<sup>3</sup>. L'unité de mesure permettant d'apprécier la taille de ces volumes correspond au volume d'un cube de 1nm (nanomètre) de côté.

Les espaces dits interstitiels des gels que peuvent former les dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention ont des dimensions, en général, comprises entre 0,0005 et 50μm<sup>3</sup>, de

préférence entre 0,001 et  $20\mu\text{m}^3$ . L'unité de mesure permettant d'apprécier la taille de ces volumes correspond au volume d'un cube de  $1\mu\text{m}$  (micromètre ou micron) de côté.

5 Les dendrimères employés dans les compositions selon l'invention sont généralement compris dans les compositions selon l'invention en des quantités comprises entre 0,01 et 99,5%, de préférence entre 0,1 et 60%, en poids des dites compositions.

10 L'invention concerne encore des compositions utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique et contenant des dendrimères selon l'invention ainsi qu'une ou plusieurs matières actives localisées en tout ou partie dans les espaces interstitiels des dits dendrimères et, pour le reste, intégrées au sein  
15 des cavités internes des dits dendrimères.

Les compositions selon l'invention qui sont particulièrement avantageuses sont celles dont la moitié au moins de la matière active est contenue dans les espaces interstitiels des gels formés par les dendrimères selon l'invention.

20 Cette caractéristique des compositions selon l'invention de pouvoir intégrer une partie de la matière active au sein des espaces dits interstitiels, c'est-à-dire au sein de la structure des gels que peuvent former les dendrimères mis en œuvre, est particulièrement intéressante lorsque la taille de la dite matière active rend difficile,  
25 voire impossible, sa localisation au sein des cavités internes des dits dendrimères.

L'invention concerne donc des compositions telles que décrites précédemment mais également des compositions selon l'invention  
30 comprenant plusieurs matières actives, en particulier plusieurs matières actives utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique, notamment plusieurs matières actives pesticides et/ou plusieurs matières actives régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes.

35 Les compositions selon l'invention associant ou combinant plusieurs des dites matières actives présentent un intérêt tout particulier lorsque les dites compositions permettent la mise en œuvre de plusieurs matières actives possédant des spectres d'activité

complémentaires ou bien encore lorsque les dites matières actives possèdent des propriétés telles que leur association ou leur combinaison peut permettre une amélioration notable de l'action respective de chacune de ces matières actives ou bien permettre une diminution de la quantité respective de chaque matière active utilisée, cette dernière qualité étant particulièrement importante pour des raisons écologiques aisément compréhensibles.

Ainsi, un intérêt tout particulier des compositions selon l'invention peut résider dans la possibilité d'associer ou de combiner plusieurs matières actives, notamment dans la possibilité d'associer ou de combiner une ou plusieurs substances de type insecticides et/ou acaricides et/ou rodenticides et/ou nématocides et/ou répulsive d'insectes et/ou d'animaux nuisibles à un ou plusieurs agents attracteurs des dits insectes ou animaux nuisibles.

Outre une ou plusieurs matières actives telles que définies plus haut et un ou plusieurs dendrimères susceptibles de former un gel, les compositions selon l'invention comprennent un support liquide, minéral ou organique.

Pour l'exposé de la présente invention, on entend le plus souvent par support liquide, minéral ou organique, aussi bien un solvant employé seul qu'une association de plusieurs solvants. Une telle association étant alors constituée d'un solvant et d'un ou plusieurs co-solvants miscibles ou non l'un à l'autre.

Comme solvants mis en œuvre dans les compositions selon l'invention, on peut employer de l'eau et/ou des solvants organiques.

Lorsqu'on utilise de l'eau comme solvant dans les compositions selon l'invention, son pH peu indifféremment prendre des valeurs correspondant à un milieu basique qu'à un milieu acide, par exemple selon le type de dendrimère mis en œuvre.

Les solvants organiques éventuellement employés pour les compositions selon l'invention sont des solvants organiques protiques ou aprotiques.

Parmi les solvants organiques utilisés pour les compositions selon l'invention, les solvants organiques polaires sont préférés, les dits solvants organiques sont avantageusement choisis parmi le glycérol, l'éthanol, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone ou la cyclohexanone.

Pour les compositions selon l'invention, la quantité de solvant peut varier de 0 à 99% en poids des dites compositions.

Pour les compositions selon l'invention qui mettent en œuvre un solvant et un ou plusieurs co-solvants, les quantités relatives de ces dits solvants et co-solvants varient dans des proportions du rapport solvant/co-solvant allant de 95/5 à 50/50.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, les compositions selon l'invention sont susceptibles de libérer de manière progressive et/ou contrôlée tout ou partie de la matière active utilisable notamment dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique qu'elles comprennent.

De manière très avantageuse, ces compositions selon l'invention sont susceptibles de libérer au moins 50%, de préférence au moins 80%, de la matière active utilisable notamment dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique qu'elles comprennent.

#### Préparation des compositions selon l'invention

La présente invention concerne également les méthodes de préparation des compositions selon l'invention.

Les méthodes de préparation et de formulation des compositions selon l'invention font le plus souvent usage des techniques habituelles de la mise en formulation, toutefois, à titre d'exemple et afin de permettre une meilleure illustration de la présente invention, est donnée ci-dessous une méthode de préparation de compositions selon l'invention.

A défaut de toute autre mention, les quantités des différents constituants utilisés au cours des dites préparations sont exprimées en pourcentage en poids de composition préparée.

Ainsi, pour préparer les dites compositions, on commence généralement par mélanger au solvant, ou bien au mélange solvant/co-solvant(s), le ou les dendrimères susceptibles de former un gel en une quantité le plus souvent comprise entre 0,01 et 99,5%, de préférence entre 0,1 et 60%. Puis, au mélange ainsi réalisé, on ajoute la ou les matières actives en des quantités comprises entre 0,5 et 99,99%, de préférence entre 5 et 70%. Les additifs et adjuvants de formulation

éventuellement mis en œuvre dans les compositions selon l'invention peuvent être ajoutés lors de l'une ou l'autre des étapes précédemment décrites, l'homme de l'art saura déterminer l'étape la plus indiquée ainsi que les quantités utiles des dits additifs et adjuvants, les dites quantités étant avantageusement comprises entre 0 et 50%. Après stockage, pendant une durée le plus souvent comprise entre quelques heures et quelques semaines, à une température en général comprise entre la température ambiante et environ 80°C, de préférence comprise entre 30 et 70°C, le mélange ainsi réalisé permet d'obtenir les compositions selon l'invention.

Selon un autre mode de préparation d'une composition selon l'invention, on procède comme suit : mélange ou solubilisation, de préférence à chaud, de une ou plusieurs matières actives utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique, d'un ou plusieurs dendrimères susceptibles de former un gel et d'un support liquide, minéral ou organique, puis chauffage du dit mélange durant 0,25 à 45 jours, à une température d'environ 60-65°C, de préférence à une température d'environ 35-40°C.

#### Compositions pulvérulentes utiles dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique

Un autre aspect de la présente invention concerne des compositions pulvérulentes utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique et qui, mélangées à un solvant ou support liquide, minéral ou organique, sont susceptibles de reprendre la forme de compositions sous forme gélifiée, les dites compositions sous forme gélifiée étant du type de celles décrites précédemment dans le présent texte.

Les compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent être obtenues par élimination totale ou partielle du ou des solvants des compositions sous forme gélifiée selon l'invention décrites plus haut et contenant, outre le ou les solvants, une ou plusieurs matières actives pesticides et/ou régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes, un dendrimère selon l'invention susceptible de former un gel et, éventuellement, un ou plusieurs adjuvants et/ou additifs de formulation.

Ainsi, les dites compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent, par exemple, contenir des agents anti-mottants, des colorants, des épaississants, des agents tensioactifs, des composés anti-mousse, des détergents tels les sels de métaux alcalino-terreux, des dispersants, des agents d'alcalinisation telles les bases, des agents d'adhésion, des émulsifiants, des agents oxydants tels que les capteurs de radicaux libres ou que des destructeurs catalytiques d'hydroperoxydes, des agents anti-corrosion ou toute autre substance spécifique à un emploi particulier des compositions selon l'invention telles, par exemple, des substances attractives et/ou alimentaires pour la fabrication d'appâts, notamment insecticides.

Plus généralement, les compositions, pulvérulentes selon l'invention peuvent comprendre tous les additifs correspondants aux techniques de la mise en formulation et acceptables pour des usages dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique par exemple.

Les matières actives mises en œuvre dans les compositions pulvérulentes selon l'invention sont les matières actives employées pour la formulation des compositions sous forme gélifiée selon l'invention et précédemment décrites en détail dans le présent texte. Ainsi, parmi les dites matières actives mises en œuvre dans les compositions pulvérulentes selon l'invention, on peut mentionner l'ensemble de celles qui ont précédemment été citées comme exemples de matières actives que peuvent comprendre les compositions sous forme gélifiée selon l'invention.

La ou les matières actives des compositions pulvérulentes selon l'invention sont présentes en des quantités comprises entre 2 et 99,99%, de préférence entre 5 et 95% en poids des dites compositions pulvérulentes.

De même, les dendrimères mis en œuvre dans les compositions pulvérulentes selon l'invention sont les dendrimères employés pour les compositions sous forme gélifiée selon l'invention et précédemment décrites.

De manière générale, les dits dendrimères ont pour principale caractéristique d'être susceptibles de former un gel tel que décrit précédemment et d'ainsi conférer aux compositions pulvérulentes selon l'invention leur propriété essentielle de permettre la reconstitution des compositions sous forme gélifiée selon l'invention.

Le ou les dendrimères utiles pour les compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent être présents dans les dites compositions pulvérulentes en des quantités comprises entre 0,01 et 99,5%, de préférence entre 0,5 et 50%, en poids des dites compositions pulvérulentes.

Il a donc été découvert que les compositions sous forme gélifiée selon l'invention peuvent être débarrassées de tout ou partie du ou des solvants qu'elles comprennent, permettant ainsi la préparation des compositions pulvérulentes selon l'invention.

Comme techniques mises en œuvre pour la préparation des dites compositions pulvérulentes selon l'invention, on peut citer la lyophilisation ou encore l'atomisation.

La lyophilisation a pour but d'obtenir des compositions pulvérulentes selon l'invention qui soient solides, friables, d'un aspect poreux, et se caractérisant essentiellement par une très grande avidité pour le ou les solvants pouvant être mis en œuvre lors de la reconstitution, à partir des dites compositions pulvérulentes, des compositions sous forme gélifiée selon l'invention.

La lyophilisation consiste à extraire le ou les solvants contenus dans les compositions sous forme gélifiée selon l'invention, par interaction des techniques du vide et du froid. En effet, un cycle de lyophilisation peut comporter plusieurs phases, notamment une phase préalable de congélation de la composition à lyophiliser suivie d'une phase d'élimination du ou des solvants.

Le séchage par atomisation des compositions sous forme gélifiée selon l'invention peut s'effectuer de manière habituelle dans tout appareil connu tel que, par exemple, une tour d'atomisation associant une pulvérisation d'une dite composition sous forme gélifiée et réalisée par une buse ou une turbine, avec un courant de gaz chaud.

Les conditions de mise en œuvre sont généralement fonction de la nature du ou des solvants à éliminer et/ou de la nature du ou des dendrimères selon l'invention employés et/ou de la thermosensibilité de la ou des matières actives mises en œuvre ainsi que de l'atomiseur utilisé ; ces conditions sont généralement telles que la température de l'ensemble de la composition selon l'invention au cours du séchage ne dépasse pas 150°C, de préférence ne dépasse pas 110°C.



Les compositions pulvérulentes selon l'invention sont particulièrement avantageuses en ce que, par mélange à un ou plusieurs solvants appropriés, elles peuvent permettre la recombinaison de compositions sous forme gélifiée selon l'invention.

De manière avantageuse, le ou les solvants utiles pour être mélangés aux compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent être choisis parmi l'eau et/ou les solvants organiques.

Lorsque l'eau est employée comme solvant ajouté aux compositions pulvérulentes selon l'invention, son pH peu indifféremment prendre des valeurs correspondant à un milieu basique que des valeurs correspondant à un milieu acide, par exemple selon le type de dendrimère mis en œuvre.

Les solvants organiques éventuellement ajoutés aux compositions pulvérulentes selon l'invention sont des solvants organiques protiques ou aprotiques.

Parmi les solvants organiques éventuellement ajoutés aux compositions pulvérulentes selon l'invention, les solvants organiques polaires sont préférés, les dits solvants organiques sont avantageusement choisis parmi le glycérol, l'éthanol, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone ou la cyclohexanone.

Outre la possibilité de pouvoir permettre la recombinaison de compositions sous forme gélifiée selon l'invention, les compositions pulvérulentes selon l'invention sont particulièrement avantageuses en ce qu'elles peuvent être stockées pendant de longues périodes et en l'absence de tout soin, le tout sans altération substantielle de leurs caractéristiques.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, les compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent faire l'objet d'un broyage en vue d'aboutir à une granulométrie ou à une taille de particules adaptées à l'usage visée, notamment pour en faciliter l'épandage ou encore pour en améliorer l'efficacité biologique.

Par ailleurs, les dites compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent également être incorporées ou mises en œuvre au sein de nombreux types de formulations. Les dites formulations peuvent

notamment être sous forme liquide ou sous forme solide ; ainsi parmi les dites formulations, on peut citer celles de type générateur d'aérosol ; appât (prêt à l'emploi) ; concentré pour préparation d'appâts ; appât en stock ; suspension de capsules ; produit pour 5 nébulisation à froid ; poudre pour poudrage ; concentré émulsionnable ; émulsion de type aqueux/aqueuse ; émulsion de type huileux/inverse ; granulé encapsulé ; granulé fin ; suspension concentrée pour traitement de semences ; gaz comprimé ; produit générateur de gaz ; appât sur grain ; appât granulé ; granulé ; produit pour nébulisation a 10 chaud ; macrogranulé ; microgranulé ; poudre à disperser dans l'huile ; suspension concentrée diluable dans l'huile ; liquide miscible dans l'huile ; pâte ; bâtonnet à usage agropharmaceutique ; appât en plaquette ; poudre pour traitement de semences à sec ; appât sur brisures ; semences traitées ou enrobées ; bougie fumigène ; 15 cartouche fumigène ; fumigène ; granulé fumigène ; bâtonnet fumigène ; comprimé fumigène ; boîte fumigène ; concentré soluble ; poudre soluble ; liquide pour traitement de semences ; suspension concentrée (= concentré fluidifiable) ; poudre de piste ; liquide pour application à très bas volume ; suspension pour application à très bas volume ; produit diffuseur de vapeur ; granulés ou comprimés à 20 disperser dans l'eau ; poudre mouillable pour traitement humide ; granulés ou comprimés solubles dans l'eau ; poudre soluble pour traitement de semences ; poudre mouillable.

Selon un autre mode de réalisation, les compositions pulvérulentes selon l'invention sont susceptibles d'être obtenues par 25 séchage puis découpage, broyage, effritement, hachage de compositions gélifiées selon l'invention.

Selon d'autres modes de réalisation avantageux, les compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent prendre la forme de pastilles, 30 d'amas, d'agréats de taille variable selon l'usage considéré, ou encore de cristaux qui, tous, peuvent être employés tels quels, notamment par épandage, dispersion ou autres formes d'application appropriées.

35 Selon un mode de réalisation également particulièrement avantageux, les compositions pulvérulentes selon l'invention sont susceptibles de libérer de manière progressive et/ou contrôlée tout ou partie de la matière active utilisable notamment dans les domaines de

l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique qu'elles comprennent.

De manière encore plus avantageuse, ces compositions pulvérulentes selon l'invention sont susceptibles de libérer au moins 50%, de préférence au moins 80%, de la matière active utilisable notamment dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique qu'elles comprennent.

### Nouveaux dendrimères

Parmi les dendrimères susceptibles de former un gel et utilisables dans les compositions selon l'invention, une famille particulièrement intéressante comprend de nouveaux dendrimères qui constituent un aspect supplémentaire de la présente invention. Pour la suite du présent exposé, ces nouveaux dendrimères seront qualifiés de dendrimères objets de l'invention.

Les gels qui sont susceptibles d'être formés par les dendrimères objets de l'invention, sont des colloïdes de phase substantiellement continue et qui donnent un produit visqueux de type gelée ; il peut également s'agir d'un système dispersé comprenant par exemple un composé de poids moléculaire élevé ou un agrégat de molécules de dendrimères objets de l'invention, en association intime avec un liquide.

Selon une variante préférée de l'invention, les gels que sont susceptibles de former les dendrimères objets de l'invention ont une viscosité de type *Brookfield* comprise entre 400 et 10 000 centipoises, plus préférentiellement comprise entre 800 et 5 000 centipoises.

Comme cela a déjà pu être mentionné plus haut dans le présent exposé, les dendrimères objets de l'invention sont des macromolécules constituées d'une partie centrale, le cœur, auquel sont liées des séries de chaînes ramifiées, les dendrons.

Les dits dendrimères possèdent le plus souvent une structure arborescente, la dite structure comprenant

- un cœur, en général constitué d'un groupement chimique polyfonctionnel et capable d'être lié à une pluralité de chaînes ramifiées ;

- des branches, généralement composées de fragments organiques linéaires ou ramifiés, liées entre elles et au cœur, et organisées de manière arborescente ;
- des fonctions chimiques terminales, c'est-à-dire constituant l'extrémité périphérique des branches ;
- des cavités internes résultant, de façon inhérente, des ramifications des dites branches.

Le cœur organique est donc la partie centrale des dendrimères objets de l'invention. Il est, en général, constitué d'un groupement chimique, le plus souvent organique, polyfonctionnel et susceptible d'être rattaché à de multiples chaînes ramifiées.

Le cœur des dendrimères objets de l'invention est également caractérisé par une valence multiple qui correspond au nombre de dendrons auxquels il est susceptible d'être rattaché.

Comme défini précédemment, le cœur organique des dendrimères objets de l'invention est, le plus souvent, constitué d'un groupement chimique organique polyfonctionnel et susceptible d'être rattaché à de multiples chaînes ramifiées.

Le dit cœur peut également être caractérisé par une valence multiple qui correspond au nombre de dendrons auxquels il est susceptible d'être directement rattaché pour former un dendrimère dit de première génération.

De manière préférée, le cœur des dendrimères objets de l'invention possède une valence comprise entre 2 et 20, de préférence entre 3 et 10. Ainsi, les dendrimères objets de l'invention dits de première génération peuvent être rattachés à un nombre de dendrons pouvant aller jusqu'à 20, de préférence jusqu'à 10.

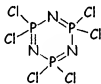
Le plus souvent, le cœur des dendrimères objets de l'invention se compose d'un radical ou d'un groupe chimique plus ou moins complexe, il peut s'agir d'un radical hydrocarboné contenant généralement de 1 à 30 atomes et, le dit radical hydrocarboné peut être linéaire, ramifié ou cyclique voire polycyclique et/ou saturé ou insaturé et/ou substitué ou non.

Le cœur des dendrimères objets de l'invention se compose habituellement d'un radical hydrocarboné contenant un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore ou encore des halogènes notamment du chlore. Le cas

échéant et de manière préférée, le cœur des dendrimères selon l'invention contient jusqu'à 100%, en nombre d'atomes, des dits hétéroatomes.

A titre d'exemples de composés précurseurs de radicaux hétéroatomiques utiles comme cœur des dendrimères objets de l'invention, on peut mentionner l'hexachloro-cyclotriphosphazène ou encore le trichlorothiophosphane ; une représentation de la structure chimique de ces deux composés est donnée ci-dessous par les formules (VI) et (VII).

Par composés précurseurs, on entend des composés pouvant précéder la formation ou la préparation des radicaux utiles comme cœur des dendrimères objets de l'invention.



(VI)



(VII)

Les dendrons des dendrimères objets de l'invention sont des chaînes organiques ramifiées liées au cœur. Généralement, les dits dendrons sont des séries des dites chaînes ramifiées.

Les dites chaînes ramifiées sont habituellement composées de radicaux hydrocarbonés plus ou moins complexes, les dits radicaux hydrocarbonés peuvent également comprendre nombre d'hétéroatomes tels l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore ou encore les halogènes notamment le chlore.

Généralement, les dits dendrons sont des séries des dites chaînes ramifiées, autrement dit les dendrimères objets de l'invention possèdent, le plus souvent, des dendrons qui sont composés de chaînes ramifiées contenant des motifs chimiques pour partie identiques ou similaires les uns aux autres.

Les dendrimères objets de l'invention pouvant posséder un grand nombre de dendrons, le nombre des dits motifs chimiques identiques ou similaires est très variable. De manière habituelle, les dendrimères objets de l'invention possèdent des dendrons qui sont composés de séries de chaînes ramifiées contenant des motifs chimiques parmi

lesquels 10%, de préférence 20%, du nombre total des dits motifs chimiques sont identiques ou similaires. En d'autres termes, les dendrons des dendrimères objets de l'invention se composent le plus souvent de motifs chimiques dont les 9/10, de préférence les 4/5, sont différents les uns des autres.

Les dits motifs chimiques qui composent les dendrons des dendrimères objets de l'invention sont le plus souvent choisis parmi les groupements de type alkyle, aryle, alkoxyalkyle, alkoxyaryle, alkylhydrazinoyle, arylhydrazinoyle, carboxyalkyl-hydrazido et notamment carboxyméthyl-hydrazido, cyanoalkyle, allyle, propargyle, halocycloalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, arylalkyle, phényle iminoalkyle, iminoaryle, imidoalkyle, amidoaryle, phosphoralkyle, phosphoryle, thiophosphoryle, phosphoraminoalkyle, phosphoraminoaryle, phosphoriminoalkyle, phosphoriminoaryle, phosphorimidoalkyle, phosphorimidoaryle, hydrazinoalkyle, hydrazinoaryle, allylidenealkylhydrazinoyle, allylidenearylhydrazinoyle, époxybenzylidene, dialkylphosphorimidoyle, diarylphosphorimidoyle, thioimidophosphoryle, thio-N-alkylazophosphoryle, thio-N-arylazophosphoryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupements du type hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano, pentafluorosulfonyle, alkyle, aryle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle et alkoxy sulfonyle, cycloalkyle, alcényle, alcynyle, alcényloxy, alcynyloxy, alcénylthio, alcynylthio, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, hydroxy, alkoxy, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxy carbonyle, acyle.

Les fonctions terminales des dendrimères objets de l'invention sont des fonctions chimiques présentes aux extrémités des dendrons des dits dendrimères, parmi les très nombreuses fonctions chimiques qui peuvent constituer les dites fonctions terminales, on peut, par exemple, citer les fonctions ammonium, amidinium, pyridinium, guanidinium, carboxylate ou encore les acides carboxyliques. Les dites fonctions terminales confèrent habituellement aux dendrimères

objets de l'invention certaines de leurs caractéristiques, notamment la possibilité de très nombreuses réactions individuelles en périphérie.

Les fonctions terminales des dendrimères objets de l'invention sont rattachées aux extrémités des chaînes ramifiées que constituent les branches des dits dendrimères, soit directement, soit par le moyen d'un résidu organique appelé maillon de connexion pour le présent exposé.

Le dit maillon de connexion des dendrimères objets de l'invention se compose le plus souvent d'un radical hydrocarboné contenant de 2 à 50 atomes de carbone, de préférence de 4 à 20 atomes de carbone, le dit radical pouvant être saturé ou insaturé et/ou linéaire ou ramifié et/ou substitué ou non.

Le dit maillon de connexion peut également se composer d'un radical hydrocarboné tel que défini ci-dessus et contenant, outre des atomes de carbone, un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore, des halogènes ou tout autre élément utiles pour conférer aux dendrimères objets de l'invention les propriétés les caractérisant, notamment leur réactivité chimique.

Comme maillons de connexion utiles pour les dendrimères objets de l'invention on peut citer les groupements de type alkyle, aryle, alkoxyalkyle, alkoxyaryle, alkylhydrazinoyle, arylhydrazinoyle, carboxyalkyl-hydrazido et notamment carboxyméthyl-hydrazido, cyanoalkyle, allyle, propargyle, halocycloalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, arylalkyle, phényle iminoalkyle, iminoaryle, imidoalkyle, amidoaryle, phosphoalkyle, phosphoryle, thiophosphoryle, phosphoraminoalkyle, phosphoraminoaryle, phosphoriminoalkyle, phosphoriminoaryle, phosphorimidoalkyle, phosphorimidoaryle, hydrazinoalkyle, hydrazinoaryle, allylidenealkylhydrazinoyle, allylidenearylhydrazinoyle, époxylbenzylidene, dialkylphosphorimidoyl, diarylphosphorimidoyl, thioimidophosphoryle, thio-N-alkylazophosphoryle, thio-N-arylazophosphoryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupements du type hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano, pentafluorosulfonyl, alkyle, aryle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle,

cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle et alkoxyulfonyle, cycloalkyle, alcényle, alcynyle, alcényloxy, alcynloxy, alcénylthio, alcynylthio, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, hydroxy, alkoxy, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxy-carbonyle, acyle.

Outre le cœur, les dendrons et les fonctions terminales, les dendrimères objets de l'invention comprennent des cavités internes résultant, de façon inhérente, de l'existence des ramifications propres à la structure spatiale des dits dendrimères.

Les dites cavités internes permettent notamment l'inclusion de substances variées au sein de la structure arborescente des dendrimères objets de l'invention. Toutefois, la taille et l'accessibilité de ces cavités internes limite l'inclusion des dites substances aux seules molécules dont la taille et les propriétés leurs sont compatibles.

Les dites cavités internes des dendrimères objets de l'invention ont des dimensions, généralement, comprises entre 0,001 et 30nm<sup>3</sup>, de préférence entre 0,01 et 10nm<sup>3</sup>.

Les dendrimères objets de l'invention peuvent être des dendrimères neutres ou des dendrimères de type ionique, indifféremment de type anionique ou cationique.

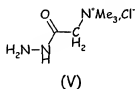
Comme dendrimères objets de l'invention qui sont neutres, on peut citer ceux dont les fonctions terminales sont principalement constituées de groupements de type acide carboxylique et/ou de type phosphonique et/ou de type sulfonique, sulfonate ou sulfate et/ou de type amine.

Comme dendrimères objets de l'invention qui sont de type ionique, on peut avantageusement mentionner les dendrimères dont les fonctions terminales sont essentiellement constituées de groupements choisis parmi les groupements carboxylate et/ou sulfonium et/ou phosphonium et/ou amidinium et/ou guanidinium et/ou ammonium, par exemple les groupements de type ammonium secondaire, tertiaire ou quaternaire, tout particulièrement les groupements de type pyridinium.

Comme dendrimères objets de l'invention qui sont tout particulièrement avantageux, on peut mentionner les dits dendrimères dont les fonctions terminales comprennent essentiellement des



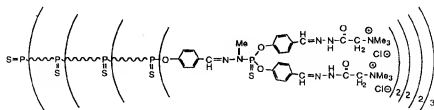
groupements de type halogénure de N-hydrazinoïl-carbonyl-méthyl-N,N,N-trialkylammonium, groupements parmi lesquels on peut, à titre d'exemple, citer le chlorure de N-hydrazinoïl-carbonyl-méthyl-N,N,N-tri-(n-propyl)ammonium, appelé réactif de Girard PR, ou le chlorure de N-hydrazinoïl-carbonyl-méthyl-N,N,N-triméthylammonium représenté par la figure (V) ci-dessous et dit réactif de Girard T, de même que l'on peut mentionner le chlorure de N-hydrazinoïl-carbonyl-méthyl-N,N,N-pyridinium appelé réactif de Girard P.



De manière préférée, les dendrimères objets de l'invention sont porteurs de liaisons entre atomes de la quinzième colonne de la classification périodique des éléments chimiques, la dite quinzième colonne étant telle que définie précédemment au cours du présent exposé. Plus préférentiellement, les dits dendrimères sont porteurs de liaisons entre atomes de phosphore et atomes d'azote.

Ces liaisons entre atomes de la dite quinzième colonne de la classification périodique des éléments chimiques peuvent être présentes dans les dendrimères objets de l'invention en des quantités allant de quelques unités à plusieurs milliers, voire plusieurs dizaines de milliers du fait de la taille importante que peuvent avoir les dits dendrimères, par exemple le nombre des dites liaisons peut être compris entre 2 et 80 000, de préférence compris entre 20 et 20 000.

A titre d'exemple purement illustratif, la figure (VIII) donne une représentation d'un dendrimère objets de l'invention.



## (VIII)

Outre le fait d'avoir comme caractéristique essentielle d'être susceptibles de former des gels, les dendrimères objets de l'invention permettent, le plus souvent, la formation des gels qui ont pour particularité de pouvoir comprendre au sein de leur structure, des volumes d'insertion de deux natures :

- les cavités internes propres à la structure ramifiée des dendrimères eux-mêmes ;

- les espaces, dits interstitiels, issus de la structure tridimensionnelle des dits gels que peuvent former les dits dendrimères.

En d'autres termes, les cavités internes sont au sein même des dendrimères objets de l'invention tandis que les espaces interstitiels sont hors de la structure arborescente des dits dendrimères.

Les dites cavités internes des dendrimères selon l'invention ont, généralement, des dimensions comprises entre  $0,001$  et  $30\text{nm}^3$ , de préférence entre  $0,01$  et  $10\text{nm}^3$ .

Les espaces dits interstitiels des gels que peuvent former les dendrimères objets de l'invention ont des dimensions comprises, en général, entre  $0,0005$  et  $50\mu\text{m}^3$ , de préférence entre  $0,001$  et  $20\mu\text{m}^3$ .

Ainsi, grâce aux nombreuses propriétés qui les caractérisent et dont la principale est qu'ils sont susceptibles de former des gels, les dendrimères objets de la présente invention peuvent être mis en œuvre non seulement dans des compositions utiles dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique telles que, précédemment, décrites mais également dans nombre d'autres domaines utilisant de manière avantageuse des produits, compositions ou formulations revêtant une forme gélifiée. Ainsi comme produits, composés ou autres matières actives qui peuvent avantageusement être associés aux dendrimères objets de l'invention, on peut citer les dits produits, composés ou autres matières actives utiles dans les domaines de la cosmétique, du bâtiment ou des travaux publics, notamment en association avec des revêtements, des peintures ou des adhésifs, dans le domaine textile, par exemple en association avec des colorants, ou encore associés à des encres pour l'imprimerie, mais également dans les domaines agro-alimentaire, pharmaceutique ou du

piégeage de matière ou composés divers, notamment de substances polluantes ou de composés catalytiques, ou bien encore dans le domaine des détergents, notamment des lessives, et de manière générale dans tout domaine faisant usage de composés permettant l'encapsulation.

Selon un autre mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, les dendrimères selon l'invention peuvent être utilisés pour encapsuler des substances actives, préférentiellement pour encapsuler des substances actives non hydrosolubles ou faiblement hydrosolubles.

On qualifie de non ou faiblement hydrosolubles, des substances dont la solubilité dans l'eau ou dans un solvant substantiellement aqueux rend ces substances particulièrement difficiles à utiliser ou encore des substances dont les propriétés actives utiles sont substantiellement réduites du fait de cette difficulté ou de cette impossibilité de les solubiliser efficacement.

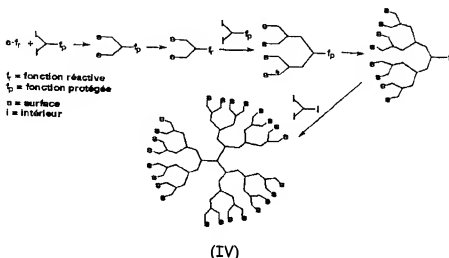
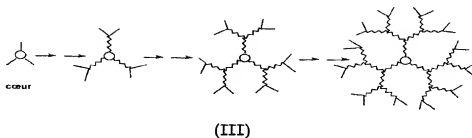
#### Préparation de nouveaux dendrimères

Un aspect supplémentaire de la présente invention réside dans les méthodes de préparation des dendrimères objets de l'invention.

Pour la préparation des dits dendrimères et comme cela a déjà été mentionné dans le présent texte, on peut, principalement, citer deux types de méthodes, les synthèses divergentes et les synthèses convergentes :

- dans les méthodes divergentes, la synthèse s'effectue du cœur vers la périphérie en greffant un nombre de plus en plus grand de petites molécules sur la surface du dendrimère possédant de multiples fonctions chimiques, une représentation d'une telle voie de synthèse est donnée par le schéma (III) ;

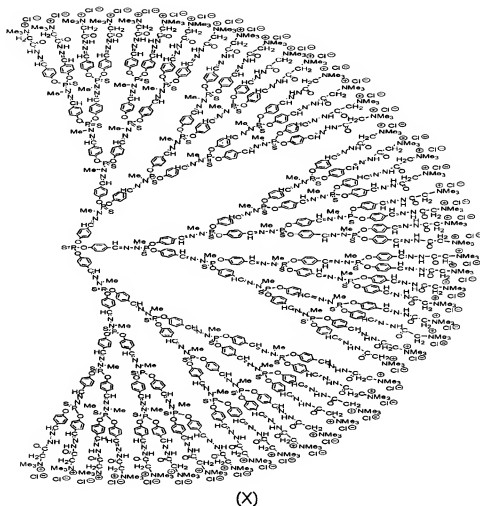
- dans les méthodes convergentes, la synthèse s'effectue de la périphérie vers le cœur en associant entre elles des molécules de plus en plus grosses et ayant en permanence une fonction chimique disponible au niveau du cœur, une représentation d'une telle voie de synthèse est donnée par le schéma (IV).



De manière préférée, la préparation des dendrimères objets de l'invention met en œuvre les voies de synthèse dites divergentes, c'est-à-dire les voies de synthèse pour lesquelles la croissance des dits dendrimères s'effectue du cœur vers la périphérie des dits dendrimères, le plus souvent par des réactions en cascade.

Plus préférentiellement, la préparation des dendrimères objets de l'invention est caractérisée par le fait de faire réagir un dendrimer dont les fonctions terminales sont essentiellement constituées de fonction de type aldéhyde avec un réactif dit de Girard tel que précédemment décrit, de préférence un réactif de Girard T porteur d'un groupement triméthyl-ammonium ou un réactif de Girard PR porteur d'un groupement tri-(n-propyl)-ammonium ou encore un réactif dit de Girard P porteur d'un groupement pyridinium.

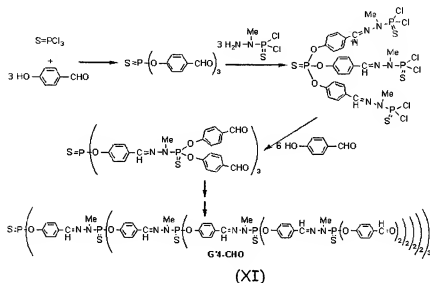
A titre d'exemple, une méthode de préparation du dendrimer représenté par la figure (X) ci-dessous, est donnée plus avant dans le présent texte.



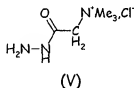
Pour faciliter la compréhension de la suite du présent exposé, le dendrimère représenté par la figure (X) et dont les fonctions terminales comprennent des radicaux chimiques issus de réactifs de Girard T est appelé dendrimère G'4-T.

Pour la préparation du dit dendrimère G'4-T, on utilise habituellement un dendrimère dit G'4-CHO dont les fonctions terminales comprennent essentiellement des groupements de type aldéhyde en périphérie, de préférence toutes les dites fonctions terminales sont constituées de groupements de type aldéhyde en périphérie; le dit dendrimère G'4-CHO peut être préparé en se référant aux indications données dans l'ouvrage Les dendrimères précédemment cité dans le présent exposé. Pour la préparation du dit

dendrimère G'4-CHO, on peut par exemple suivre le schéma réactionnel représenté par la figure (XI) ci-dessous.



On peut ensuite faire réagir le dit dendrimère G'4-CHO en présence de réactif dit de Girard T tel que décrit précédemment dans le présent texte et dont une représentation est donnée ci-dessous par la figure (V), et ainsi obtenir le dendrimère dit G'4-T.



En utilisant une méthode de préparation similaire à celle précédemment décrite pour la préparation de dendrimère G'4-T, on peut préparer un dendrimère dit G'4-P dont les fonctions terminales comprennent des radicaux chimiques issus de réactifs de Girard P.

Les méthodes de traitement et/ou de protection mettant en œuvre les compositions selon l'invention décrites dans le présent exposé font également partie de la dite invention. Parmi les dites méthodes de traitement, celles qui sont préférées sont celles de

traitement ou de protection utiles dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique.

Méthodes de traitement et/ou de protection utiles dans le domaine de l'agriculture, notamment pour le traitement des cultures

Les méthodes de traitement ou de protection des cultures selon l'invention ont pour caractéristique essentielle de comprendre l'étape de mettre en œuvre une quantité efficace et non phytotoxique d'une ou plusieurs compositions selon l'invention.

Par l'expression quantité efficace et non phytotoxique, on entend au sens du présent exposé, une quantité de composition selon l'invention suffisante pour permettre le contrôle et/ou la destruction et/ou l'éradication, notamment des maladies et/ou des champignons et/ou des végétaux nuisibles et/ou des insectes ou animaux nuisibles présents ou susceptibles d'apparaître sur les cultures, ainsi que pour permettre un contrôle satisfaisant de la croissance des dites cultures, et n'entraînant pour les dites cultures aucun symptôme de phytotoxicité.

Une telle quantité est susceptible de varier dans des limites assez larges, notamment selon les cultures traitées, les besoins, la nature des maladies à traiter, des insectes et/ou animaux nuisibles, des végétaux nuisibles, à combattre, détruire ou éradiquer, les degrés d'infestation de ces nuisibles, les conditions climatiques et/ou édaphiques, et la ou les matières actives comprises dans la ou les compositions selon l'invention mises en œuvre.

Les compositions selon l'invention sont le plus souvent mises en œuvre en des quantités comprises entre 1g/ha et 5kg/ha.

Les méthodes de traitement et/ou de protection des cultures selon l'invention peuvent, notamment, mettre en œuvre les compositions selon l'invention préalablement diluées ou dispersées dans une quantité appropriée d'eau.

Méthodes de traitement utiles dans le domaine de l'hygiène publique ou domestique

Pour ce qui concerne les méthodes de traitement ou de protection selon l'invention utiles en hygiène publique ou domestique, elles sont principalement caractérisées par la mise en œuvre d'une ou plusieurs compositions selon l'invention décrites plus haut,

particulièrement une ou plusieurs des dites compositions sous forme gélifiée.

Les dites méthodes de traitement utiles en hygiène publique ou domestique mettent en œuvre des quantités efficaces des dites compositions pour permettre de combattre, détruire ou éradiquer les insectes et/ou animaux nuisibles présents ou susceptibles d'apparaître, mais également des quantités efficaces de compositions selon l'invention contenant une ou plusieurs matières actives régulatrices de la croissance des dits insectes et/ou animaux nuisibles.

Les dites quantités peuvent varier, notamment selon le degré d'infestation de ces insectes et/ou animaux nuisibles à combattre, détruire ou éradiquer ou encore selon les conditions climatiques ou encore selon la matière active pesticide et/ou régulatrice de croissance mise en œuvre. Des quantités de composition selon l'invention, notamment sous la forme d'appâts, de l'ordre de 0,1 à 200g/m<sup>2</sup> conviennent généralement bien.

De manière avantageuse, les différentes méthodes de traitement et/ou de protection selon l'invention qui ont été décrites, tant celles qui mettent en œuvre une composition gélifiée selon l'invention que celles faisant usage d'une composition pulvérulente selon l'invention, peuvent mettre en œuvre les dites compositions sous de nombreuses formes et notamment sous forme broyée, hachée, découpée, tronçonnée, écrasée, aplatie, comprimée, pressée, pilée, laminée, pulvérisée, moulue, concassée, désagrégée, émietlée, dispersée, coupée, divisée, sectionnée, tranchée ou fractionnée.

Même si les différents aspects de la présente invention ont pu, pour certains, être décrits par des caractéristiques particulières ou bien selon des formes avantageuses ou préférées, il est à noter que l'exposé des dits aspects par les dites caractéristiques particulières ou sous des formes avantageuses ou préférées n'est donné qu'à titre d'exemple et que de nombreuses variations des détails des dits aspects de l'invention, notamment de préparation, d'usage ou encore de combinaison, sont envisageables sans se départir de l'esprit ni de l'étendue de la présente invention.

De même, il est à noter que l'usage de sous-titres lors de l'exposé des différents aspects de la présente invention n'a pour seul objectif



que d'apporter une plus grande clarté au présent exposé et que cet usage ne peut en rien être considéré comme limitatif de l'étendue de ladite l'invention.

5 Des exemples sont donnés ci-dessous afin de permettre une meilleure illustration des différents aspects de la présente invention, ils ne sont donc en rien limitatifs de l'étendue de celle-ci.

10 Les exemples 1 et 2 donnent une illustration de méthodes de préparation de compositions selon l'invention, tandis que l'exemple 3 permet d'illustrer l'aspect de la présente invention relatif à la préparation des dendrimères objets de la dite invention.

#### Exemple 1 :

15 Pour la préparation d'une composition selon l'invention on procède comme suit : à 724g d'eau, on ajoute 35g de dendrimère de formule (X) appelé G'4-T, 50g de propylèneglycol comme agent antigel, 5g d'un agent mouillant de type polyalcool éthoxylé et 6g d'un agent anti-mousse de type huile siliconée. Dans la solution obtenue, on disperse 200g de Fenamidone, matière active fongicide dont le nom chimique 20 est la (4-S)-4-méthyl-2-méthylthio-4-phényl-1-phénylamino-2-imidazoline-5-one. On ajoute ensuite 25g d'un agent épaississant de type silico-aluminate. Après stockage pendant 14 jours à 54°C du mélange précédemment réalisé, on obtient une composition selon l'invention.

25

#### Exemple 2 :

On reproduit la méthode de préparation de l'exemple 1 en remplaçant les 200g de matière active fongicide par 200g d'une 30 matière active insecticide, le Fipronil de nom chimique 5-amino-3-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhyl)phényl-4-trifluorométhyl-sulfinylpyrazole et les 35g de dendrimère G'4-T par 35g de dendrimère G'4-P tel que précédemment décrit et dont les fonctions terminales comprennent essentiellement des radicaux issus de réactifs dits de Girard P porteurs de groupements pyridinium. On 35 obtient une composition sous forme gélifiée selon l'invention qui, appliquée à raison d'environ 0,1g de matière active pour 100m<sup>2</sup> de surface à protéger, constitue un appât efficace contre les cafards, en particulier de type *Germanica blatella*.

Exemple 3 :

Cet exemple se propose de donner une illustration particulière de l'aspect de la présente invention relatif à la préparation d'une composition selon l'invention.

A une formulation connue (200 g/l de Fipronil comme matière active insecticide, 400g/l d'huile de maïs raffinée comme, 50g/l de propylène glycol comme, 13g/l Sponto-Ak3153 comme agent, 25g/l Soprophor 3D33 comme agent, 5g/l Sapogenat T 080 comme agent, 8g/l Atlox 4991 comme agent, 5g/l Antimousse FD comme agent antimousse, 344g/l d'eau comme support liquide) de type concentré fluidifiable comprenant 200g/l de Fipronil comme matière active, on ajoute à une température d'environ 45°C 1,8% en masse de dendrimère G4-P.

On place ensuite le mélange obtenu dans une étuve à une température d'environ 60-65°C.

Après deux jours, on obtient une composition selon l'invention qui est sous la forme d'un gel sécable.

Exemple 4 :

Pour la préparation du dendrimère G'4-T représenté par la figure (X), on peut procéder de la manière suivante : à 10g de dendrimère G'4-CHO dissous dans 190ml de tetrahydrofurane, on ajoute 100ml d'une solution aqueuse contenant 5,23g de réactif dit de Girard T. Le milieu réactionnel ainsi obtenu est maintenu sous agitation à température ambiante durant environ 15 heures. Après quoi, le dit milieu réactionnel est chauffé à 35°C pendant 4 jours environ. On élimine ensuite les solvants du dit milieu réactionnel, puis on lave avec 300ml de tetrahydrofurane et sous agitation le solide ainsi obtenu. On obtient ainsi le dendrimère G'4-T sous la forme d'une poudre d'aspect blanc qui est ensuite séchée. Le rendement global de la présente méthode de préparation est quantitatif.

### REVENDEICATIONS

1. Composition utilisable dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique caractérisée en ce qu'elle comprend

- une ou plusieurs matières actives utilisables dans les dits domaines ;
- un ou plusieurs dendrimères susceptibles de former un gel ;
- un support liquide, minéral ou organique.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comprend une ou plusieurs matières actives pesticides notamment de type herbicide et/ou fongicide et/ou insecticide et/ou acaricide et/ou rodenticide et/ou nématocide et/ou répulsive d'insectes et/ou d'animaux nuisibles, et/ou une ou plusieurs matières actives régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes.

3. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2 caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs additifs et/ou adjuvants et/ou agents anti-mottants et/ou colorants et/ou épaississants et/ou agents tensioactifs et/ou composés anti-mousse et/ou détergents et/ou agents d'alcalinisation et/ou agents d'adhésion et/ou émulsifiants et/ou agents oxydants et/ou agents anticorrosion et/ou substances attractives et/ou substances alimentaires, ces composés étant de préférence présents en des quantités comprises entre 0 et 50% en poids.

4. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que la ou les matières actives sont présentes en des quantités comprises entre 0,5 et 99,99%, de préférence entre 5 et 70% en poids.

5. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 4 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère qui, mélangé à de l'eau, ou solubilisé dans de l'eau, en proportions pondérales respectives 1,5/98,5, à une température d'environ 65°C, permet, après 48 heures, d'obtenir un produit gélifié qui ne coule pas lorsqu'il est posé, à l'état de masse cubique, sur une surface plane : de

préférence un dendrimère qui, mélangé à de l'eau, ou solubilisé dans de l'eau, en proportions pondérales respectives 1/1, à température ambiante, permet, après deux semaines, d'obtenir un produit gélifié qui ne coule pas lorsqu'il est posé, à l'état de masse cubique, sur une surface plane; plus préférentiellement un dendrimère qui, après mélange à de l'eau, ou solubilisation dans de l'eau, en proportions pondérales respectives 1,8/98,2, à une température qui peut être comprise entre 40 et 65°C, puis chauffage pendant 4 semaines à une température d'environ 60-65°C, permet d'obtenir un produit gélifié qui ne coule pas lorsqu'il est posé, à l'état de masse cubique, sur une surface plane.

6. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que le dendrimère qu'elle contient est susceptible de former un gel, de préférence un gel dont la viscosité de type *Brookfield* est comprise entre 400 et 10 000 centipoises, plus préférentiellement comprise entre 800 et 5 000 centipoises.

7. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 6 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère neutre, notamment un dendrimère dont les fonctions terminales sont essentiellement constituées de groupements de type acide carboxylique et/ou de type phosphonique et/ou de type sulfonique, sulfonate ou sulfate et/ou de type amine, et/ou qu'elle comprend un dendrimère de type ionique, notamment un dendrimère dont les fonctions terminales sont choisies parmi les groupements carboxylate et/ou sulfonium et/ou phosphonium et/ou amidinium et/ou guanidinium et/ou ammonium, de préférence les groupements de type ammonium secondaire, tertiaire ou quaternaire ou de type pyridinium, plus préférentiellement parmi les groupements de type halogénure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-trialkylammonium, notamment de type chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-triméthylammonium ou de type chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-pyridinium ou encore de type chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-tri-(n-propyl)ammonium.

8. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 7 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère dont les fonctions

terminales sont rattachées aux extrémités des chaînes ramifiées ou dendrons que constituent les branches du dit dendrimère, soit directement, soit par le moyen d'un maillon de connexion, le dit maillon de connexion se composant de préférence d'un radical hydrocarboné contenant de 2 à 50 atomes, plus préférentiellement de 4 à 20 atomes et pouvant être saturé ou insaturé et/ou linéaire ou ramifié et/ou substitué ou non, ou d'un radical hydrocarboné contenant également un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore, des halogènes.

9. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 8 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère porteur de liaisons entre atomes de la quinzième colonne de la classification périodique des éléments chimiques, notamment entre atomes de phosphore et atomes d'azote, le nombre des dites liaisons étant, de préférence, compris entre 2 et 80 000, plus préférentiellement compris entre 20 et 20 000.

10. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 9 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère dont le cœur est constitué d'un groupement chimique organique polyfonctionnel ; et/ou dont le cœur organique possède une valence multiple, de préférence une valence comprise entre 2 et 20, plus préférentiellement entre 3 et 10 ; et/ou dont le cœur se compose d'un radical hydrocarboné et/ou hétéroatomique contenant de 1 à 30 atomes, de préférence un radical hydrocarboné et/ou hétéroatomique linéaire ou ramifié ou cyclique voire polycyclique et/ou saturé ou insaturé et/ou substitué ou non ; et/ou dont le cœur contient un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore ou encore les halogènes, de préférence le chlore, plus préférentiellement le dit cœur contient jusqu'à 100%, en nombre d'atomes, des dits hétéroatomes ; et/ou dont le cœur est constitué d'un radical issu d'hexachloro-cyclotriphosphazène ou de trichlorothiophosphane.

11. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 10 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère dont les dendrons sont composés de radicaux hydrocarbonés et/ou de radicaux hydrocarbonés comprenant des hétéroatomes choisis parmi l'oxygène,

le soufre, l'azote, le phosphore, les halogènes, de préférence le chlore ; et/ou dont les dendrons sont composés de chaînes ramifiées contenant des motifs chimiques identiques ou similaires, de préférence 10%, plus préférentiellement 20%, du nombre total des dits motifs chimiques sont identiques ou similaires.

12. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 11 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère susceptible de former un gel dont la structure comprend des volumes d'insertion de deux natures, de préférence des volumes d'insertion qui sont

- les cavités internes du dendrimère dont les dimensions sont, de préférence, comprises entre  $0,001$  et  $30\text{nm}^3$ , plus préférentiellement entre  $0,01$  et  $10\text{nm}^3$  ;

- les espaces interstitiels de la structure tridimensionnelle du gel dont les dimensions sont, de préférence, comprises entre  $0,0005$  et  $50\mu\text{m}^3$ , plus préférentiellement entre  $0,001$  et  $20\mu\text{m}^3$ .

13. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 12 caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité de dendrimère comprise entre 0,01 et 99,5%, de préférence entre 0,1 et 60%, en poids.

14. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 13 caractérisée en ce que la moitié au moins de la ou des matières actives est contenue dans les espaces interstitiels de la structure tridimensionnelle du gel.

15. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 14 caractérisée en ce que le support liquide ou solvant qu'elle contient est de l'eau et/ou un ou plusieurs solvants organiques.

16. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 15 caractérisée en ce qu'elle contient une quantité de solvant comprise entre 0 à 99% en poids.

17. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 16 caractérisée en ce qu'elle est susceptible de libérer de manière progressive et/ou contrôlée tout ou partie de la matière active

utilisable notamment dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique qu'elle comprend, de préférence de libérer au moins 50%, plus préférentiellement au moins 80%, de la dite matière active qu'elle comprend.

18. Procédé de préparation d'une composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 17 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes

a) de solubiliser, de préférence à chaud, un mélange comprenant notamment une ou plusieurs matières actives utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique, un ou plusieurs dendrimères susceptibles de former un gel et un support liquide, minéral ou organique ;

b) de chauffer le dit mélange durant 0,25 à 45 jours, à une température d'environ 60-65°C, de préférence à une température d'environ 35-40°C.

19. Composition pulvérulente utilisable dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique caractérisée en ce qu'elle comprend

- une ou plusieurs matières actives pesticides, notamment herbicide et/ou fongicide et/ou insecticide et/ou acaricide et/ou rodenticide et/ou nématocide et/ou répulsive d'insectes et/ou d'animaux nuisibles, et/ou régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes ;

- un ou plusieurs dendrimères susceptibles de former un gel.

20. Composition pulvérulente selon la revendication 19 caractérisée en ce que, mélangée à un solvant et/ou à un mélange de solvants, elle est susceptible de reprendre la forme d'une composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 17.

21. Composition pulvérulente selon l'une ou l'autre des revendications 19 et 20 caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs adjuvants et/ou additifs de formulation, notamment des agents anti-mottants, des colorants, des épaississants, des agents tensioactifs, des composés anti-mousse, des détergents, des dispersants, des agents d'alcalinisation, des agents d'adhésion, des

émulsifiants, des agents oxydants, des agents anticorrosion ou toute autre substance spécifique à un emploi particulier telles des substances attractives et/ou alimentaires pour la fabrication d'appâts

5           22. Composition pulvérulente selon l'une ou l'autre des revendications 19 à 21 caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité de matières actives comprise entre 2 et 99,99%, de préférence entre 5 et 95% en poids et une quantité de dendrimère comprise entre 0,01 et 99,5%, de préférence entre 0,5 et 50%, en poids.

10           23. Composition pulvérulente selon l'une ou l'autre des revendications 19 à 22 caractérisée en ce qu'elle est incorporée à une composition choisie parmi celles de type générateur d'aérosol; appât (prêt à l'emploi); concentré pour préparation d'appâts; appât en stock; suspension de capsules; produit pour nébulisation à froid; 15 poudre pour poudrage; concentré émulsionnable; émulsion de type aqueux/aqueuse; émulsion de type huileux/inverse; granulé encapsulé; granulé fin; suspension concentrée pour traitement de semences; gaz comprimé; produit générateur de gaz; appât sur grain; appât granulé; granulé; produit pour nébulisation à chaud; 20 macrogranulé; microgranulé; poudre à disperser dans l'huile; suspension concentrée diluable dans l'huile; liquide miscible dans l'huile; pâte; bâtonnet à usage agropharmaceutique; appât en plaquette; poudre pour traitement de semences à sec; appât sur brisures; semences traitées ou enrobées; bougie fumigène; cartouche fumigène; fumigène; granulé fumigène; bâtonnet fumigène; comprimé fumigène; boîte fumigène; concentré soluble; 25 poudre soluble; liquide pour traitement de semences; suspension concentrée (= concentré fluidifiable); poudre de piste; liquide pour application à très bas volume; suspension pour application à très bas volume; produit diffuseur de vapeur; granulés ou comprimés à disperser dans l'eau; poudre mouillable pour traitement humide; granulés ou comprimés solubles dans l'eau; poudre soluble pour 30 traitement de semences; poudre mouillable.

24. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 19 à 23 caractérisée en ce qu'elle est susceptible de libérer de manière



progressive et/ou contrôlée tout ou partie de la matière active utilisable notamment dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique qu'elle comprend, de préférence de libérer au moins 50%, plus préférentiellement au moins 80%, de la matière active utilisable notamment dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique qu'elle comprend.

25. Procédé de préparation d'une composition pulvérulente selon l'une ou l'autre des revendications 19 à 24 caractérisé en ce qu'il comprend l'étape d'éliminer totalement ou partiellement le ou les solvants d'une composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 17 et/ou l'étape de broyer la composition obtenue.

26. Dendrimère caractérisé en ce qu'il possède une structure arborescente, la dite structure comprenant

- un cœur constitué d'un groupement chimique organique polyfonctionnel et capable d'être lié à une pluralité de chaînes ramifiées, de préférence un cœur possédant une valence comprise entre 2 et 20, plus préférentiellement entre 3 et 10, encore plus préférentiellement un cœur se composant d'un radical ou d'un groupe chimique hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique voire polycyclique et/ou saturé ou insaturé et/ou substitué ou non, comprenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore ou encore des halogènes et contenant de 1 à 30 atomes ;

- des branches, composées de fragments organiques linéaires ou ramifiés, liées entre elles et au cœur, organisées de manière arborescente, et composées, de préférence, de motifs chimiques constitués de radicaux hydrocarbonés et/ou d'hétéroatomes tels l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore ou les halogènes, plus préférentiellement composées de motifs chimiques parmi lesquels 10%, de préférence 20%, du nombre total des dits motifs chimiques sont identiques ou similaires ;

- des fonctions chimiques terminales rattachées aux extrémités des branches soit directement, soit par le moyen d'un maillon de connexion constitué d'un radical hydrocarboné et/ou hétéroatomique, contenant de 2 à 50 atomes, de préférence de 4 à 20 atomes, de carbone et/ou d'hétéroatomes tels l'oxygène, le soufre, l'azote, le

phosphore ou les halogènes, le dit radical étant saturé ou insaturé et/ou linéaire ou ramifié et/ou substitué ou non ;

- des cavités internes, de préférence de dimensions comprises entre 0,001 et 30nm<sup>3</sup>, plus préférentiellement de dimensions comprises entre 0,01 et 10nm<sup>3</sup>.

27. Dendrimère selon la revendication 26 caractérisé en ce que les maillons de connexion et/ou les motifs chimiques qu'il contient sont choisis parmi les groupements alkyle, aryle, alkoxyalkyle, alkoxyaryle, alkylhydrazinoyle, arylhydrazinoyle, carboxyalkyl-hydrazido et notamment carboxyméthyl-hydrazido, cyanoalkyle, allyle, propargyle, halocycloalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, arylalkyle, phényle iminoalkyle, iminoaryle, imidoalkyle, amidoaryle, phosphoalkyle, phosphoryle, thiophosphoryle, phosphoraminoalkyle, phosphoraminoaryle, phosphoriminoalkyle, phosphoriminoaryle, phosphorimidoalkyle, phosphorimidoaryle, hydrazinoalkyle, hydrazinoaryle, allylidenealkylhydrazinoyle, allylidenearylhydrazinoyle, époxybenzylidene, dialkylphosphorimidoyl, diarylphosphorimidoyl, thioimidophosphoryle, thio-N-alkylazophosphoryle, thio-N-arylazophosphoryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupements du type hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano, pentafluorosulfonyl, alkyle, aryle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl et alkoxy sulfonyl, cycloalkyle, alcényle, alcynyle, alcényloxy, alcynyloxy, alcénylthio, alcynylthio, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, hydroxy, alkoxy, carboxy, carbamoyl, N-alkylcarbamoyl, N,N-dialkylcarbamoyl, alkoxy carbonyl, acyle.

28. Dendrimère selon l'une ou l'autre des revendications 26 et 27 caractérisé en ce qu'il comprend des fonctions terminales de type ammonium et/ou amidinium et/ou guanidinium et/ou pyridinium et/ou carboxylate et/ou acide carboxylique et/ou phosphonique et/ou sulfonique, sulfonate ou sulfate et/ou amine, de préférence des fonctions terminales de type halogénure de N-hydrazinoyl-carbonyl-

méthyl-N,N,N-trialkylammonium, notamment de type chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-triméthylammonium ou de type chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-tri-(n-propyl)-ammonium ou encore de type chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-pyridinium.

29. Dendrimère selon l'une ou l'autre des revendications 26 à 28 caractérisé en ce qu'il est porteur de liaisons entre atomes de la quinzième colonne de la classification périodique des éléments chimiques, notamment entre atomes de phosphore et atomes d'azote, le nombre des dites liaisons étant, de préférence, compris entre 2 et 80 000, plus préférentiellement compris entre 20 et 20 000.

30. Dendrimère selon l'une ou l'autre des revendications 26 à 29 caractérisé en qu'il est susceptible de former un gel.

31. Dendrimère selon l'une ou l'autre des revendications 26 à 30 caractérisé en qu'il est susceptible d'être utilisé pour encapsuler des substances actives, préférentiellement pour encapsuler des substances actives non hydrosolubles ou faiblement hydrosolubles.

32. Dendrimère selon l'une ou l'autre des revendications 26 à 31 caractérisé en qu'il est susceptible de former un gel comprenant, au sein de sa structure, des volumes d'insertion de deux natures :

- les cavités internes du dendrimère dont les dimensions sont, de préférence, comprises entre 0,001 et 30nm<sup>3</sup>, plus préférentiellement entre 0,01 et 10nm<sup>3</sup> ;

- les espaces interstitiels de la structure tridimensionnelle du gel dont les dimensions sont, de préférence, comprises entre 0,0005 et 50μm<sup>3</sup>, plus préférentiellement entre 0,001 et 20μm<sup>3</sup>.

33. Procédé de traitement et/ou de protection des cultures caractérisé en ce qu'il met en œuvre une composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 17 et 19 à 26, la dite composition comprenant une ou plusieurs matières actives utilisables en agriculture, de préférence le dit procédé de traitement et/ou de protection met en œuvre des quantités de la dite composition comprises entre 1g/ha et 5kg/ha.

34. Procédé de traitement et/ou de protection utile en hygiène publique ou domestique caractérisé en ce qu'il met en œuvre une composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 17 et 19 à 26, notamment une composition sous forme gélifiée, de préférence, le dit procédé de traitement et/ou de protection met en œuvre des quantités de la dite composition comprises entre 0,1 et 200g/m<sup>2</sup> de surface à traiter et/ou à protéger.

35. Procédé de traitement et/ou de protection selon l'une ou l'autre des revendications 33 et 34 caractérisé en qu'il est met en œuvre une composition préalablement broyée, hachée, découpée, tronçonnée, écrasée, aplatie, comprimée, pressée, pilée, laminée, pulvérisée, moulue, concassée, désagrégée, émietlée, dispersée, coupée, divisée, sectionnée, tranchée ou fractionnée.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/00557

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/04 A01N25/10 C08G83/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 88 01179 A (DOW CHEMICAL CO) 25 February 1988 (1988-02-25) claims	1-35
X	FR 2 734 268 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 22 November 1996 (1996-11-22) claims	26-32
X	D. PRÉVOTÉ ET.AL.: "Application of the Horner-Wadsworth-Emmons reaction to the functionalization of dendrimers: synthesis of amino acid terminated dendrimers" SYNTHESIS.. no. 10, 1997, pages 1199-1207, XP002123803 STUTTGART DE * page 1203, schema 3 * -----	26-32



Further documents are cited in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June 2000

Date of mailing of the international search report

21/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00557

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8801179	A	25-02-1988	AT 89743 T 15-06-1993
			AU 609051 B 26-04-1991
			AU 7715987 A 03-03-1988
			AU 638153 B 17-06-1993
			AU 8139191 A 03-10-1991
			BR 8707431 A 01-11-1988
			BR 8707432 A 01-11-1988
			BR 8707433 A 01-11-1988
			CA 1316456 A 20-04-1993
			CA 1316524 A 20-04-1993
			CA 1316364 A 20-04-1993
			DE 3786000 A 01-07-1993
			DE 3786000 T 21-08-1997
			DK 205388 A 14-06-1988
			EP 0271180 A 15-06-1988
			ES 2054678 T 16-08-1994
			FI 881768 A 15-04-1988
			FI 981807 A 24-08-1998
			GR 3024215 T 31-10-1997
			HK 54396 A 03-04-1996
			HU 55245 A, B 28-05-1991
			IE 61356 B 02-11-1994
			IL 83567 A 16-02-1992
			JP 2848218 B 20-01-1999
			JP 6220190 A 09-08-1994
			JP 6219966 A 09-08-1994
			JP 7108860 B 22-11-1995
			JP 2771404 B 02-07-1998
			JP 6009778 A 18-01-1994
			JP 7057735 B 21-06-1995
			JP 63502350 T 08-09-1988
			JP 7057736 B 21-06-1995
			JP 63501876 T 28-07-1988
			JP 7002840 B 18-01-1995
			JP 63501878 T 28-07-1988
			KR 9711151 B 07-07-1997
			MX 169992 B 04-08-1993
			NO 176306 B 05-12-1994
			NZ 221484 A 29-01-1991
			US 5527524 A 18-06-1996
			WO 8801178 A 25-02-1988
			WO 8801180 A 25-02-1988
			WO 9524221 A 14-09-1995
			US 5560929 A 01-10-1996
			US 5714166 A 03-02-1998
			US 5338532 A 16-08-1994
			ZA 8706114 A 26-04-1989
FR 2734268	A	22-11-1996	NONE

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. e Internationale No

PCT/FR 00/00557

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 A01N25/04 A01N25/10 C08G83/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A01N C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 88 01179 A (DOW CHEMICAL CO) 25 février 1988 (1988-02-25) revendications	1-35
X	FR 2 734 268 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 22 novembre 1996 (1996-11-22) revendications	26-32
X	D. PRÉVOTÉ ET.AL.: "Application of the Horner-Wadsworth-Emmons reaction to the functionalization of dendrimers: synthesis of amino acid terminated dendrimers" SYNTHESIS, no. 10, 1997, pages 1199-1207, XP002123803 STUTTGART DE * page 1203, schéma 3 *	26-32

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (règle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/06/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Decorte, D

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. internationale No

PCT/FR 00/00557

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 8801179 A	25-02-1988	AT 89743 T	15-06-1993
		AU 609051 B	26-04-1991
		AU 7715987 A	03-03-1988
		AU 638153 B	17-06-1993
		AU 8139191 A	03-10-1991
		BR 8707431 A	01-11-1988
		BR 8707432 A	01-11-1988
		BR 8707433 A	01-11-1988
		CA 1316456 A	20-04-1993
		CA 1316524 A	20-04-1993
		CA 1316364 A	20-04-1993
		DE 3786000 A	01-07-1993
		DE 3786000 T	21-08-1997
		DK 205388 A	14-06-1988
		EP 0271180 A	15-06-1988
		ES 2054678 T	16-08-1994
		FI 881768 A	15-04-1988
		FI 981807 A	24-08-1998
		GR 3024215 T	31-10-1997
		HK 54396 A	03-04-1996
		HU 55245 A, B	28-05-1991
		IE 61356 B	02-11-1994
		IL 83567 A	16-02-1992
		JP 2848218 B	20-01-1999
		JP 6220190 A	09-08-1994
		JP 6219966 A	09-08-1994
		JP 7108860 B	22-11-1995
		JP 2771404 B	02-07-1998
		JP 6009778 A	18-01-1994
		JP 7057735 B	21-06-1995
		JP 63502350 T	08-09-1988
		JP 7057736 B	21-06-1995
		JP 63501876 T	28-07-1988
		JP 7002840 B	18-01-1995
		JP 63501878 T	28-07-1988
		KR 9711151 B	07-07-1997
		MX 169992 B	04-08-1993
		NO 176306 B	05-12-1994
		NZ 221484 A	29-01-1991
		US 5527524 A	18-06-1996
		WO 8801178 A	25-02-1988
		WO 8801180 A	25-02-1988
		WO 9524221 A	14-09-1995
		US 5560929 A	01-10-1996
		US 5714166 A	03-02-1998
		US 5338532 A	16-08-1994
		ZA 8706114 A	26-04-1989
FR 2734268 A	22-11-1996	AUCUN	